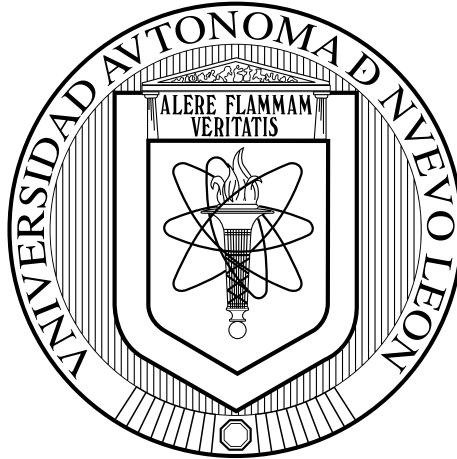


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CeO_2 PARA POSIBLES
USOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA

ING. DIEGO ARMANDO MENDOZA MUÑOZ

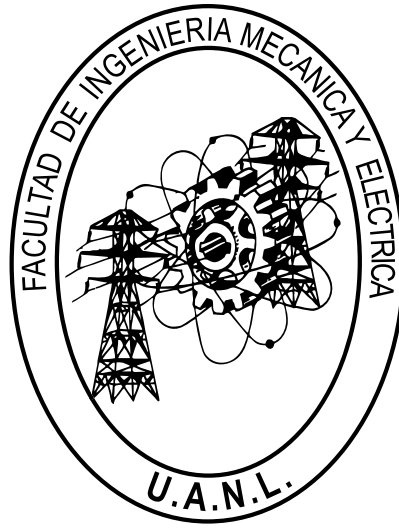
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

JUNIO DEL 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CeO_2 PARA POSIBLES
USOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

PRESENTA

ING. DIEGO ARMANDO MENDOZA MUÑOZ

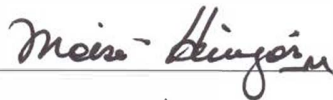
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

JUNIO DEL 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Síntesis y caracterización de CeO_2 para posibles usos en celdas de combustible de óxidos sólidos" realizada por el alumno Ing. Diego Armando Mendoza Muñiz matrícula 1360302, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dr. Moisés Hinojosa Rivera


Co-Asesor

Dra. Ana María Arato Tovar



Co-Asesor

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar



Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

Dedicatoria

En memoria de mi hermano David Ángel Mendoza Muñiz
(1985-2014)

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue llevado a cabo gracias al financiamiento de beca del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), así mismo se encuentra en el marco del programa ECOS-ANUIES lo cual me permitió colaborar con el Instituto de Investigaciones de Materiales perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM), y de la misma forma permitiendo una colaboración internacional con la Escuela Nacional Superior de Química de París (ENSCP).

Agradezco primeramente a Dios quien me ha puesto en este camino que sin duda me ha regalado experiencias inigualables que han cambiado mi vida, mi más sincero agradecimiento para mi asesor de tesis, Dr. Moisés Hinojosa Rivera, estoy completamente agradecido por su apoyo y la orientación que me brindó a través de toda la maestría, gracias por haber confiado en mí e impulsarme y motivarme día con día a buscar colaboraciones internacionales, dejando a un lado el pensamiento convencional, siempre buscando ideas brillantes, su entusiasmo y creatividad para la investigación realmente fue algo que me inspiró.

Un profundo agradecimiento a la casa de estudios donde pertenezco, la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), ya que me brindaron todos los recursos necesarios para realizar y terminar con éxito mis estudios de maestría.

También agradezco al Dr. Michel Cassir y a todo su equipo de trabajo por su recibimiento en la Escuela Nacional Superior de Química de París (ENSCP), y así permitirme colaborar en su equipo de celdas de combustible de óxidos sólidos y carbonatos

fundidos, ya que pude realizar una estancia en la cual llevé a cabo una parte de mi experimentación con la técnica de depósito por capa atómica ALD.

Quiero agradecer profundamente a mi co-asesor de tesis, Dra. Ana María Arato Tovar, por la paciencia invaluable que me brindó en este proyecto, que sin duda fue el motor de arranque en este trabajo, gracias por la motivación que me brindó en esta etapa.

Agradezco a todos los profesores con quienes cursé materias ya que esto fue crucial para adquirir la base del conocimiento previo al inicio de esta tesis, gracias a la Dra. Leonor Blanco Jerez por haberme apoyado a todo lo que concierne a la electroquímica.

Y sin lugar a dudas agradezco con todo mi corazón a Dios y a mis padres por su interminable e incondicional amor, apoyo, confianza, y la motivación que día a día me han brindado en cada etapa de mi vida, sin ellos no hubiera sido posible llegar hasta aquí, son un ejemplo de vida, perseverancia, amor al prójimo, y el mejor regalo que Dios me pudo haber concedido y que le da sentido a mi vida.

A mis hermanos Christian y David quien se adelantó en el camino, gracias por todo el tiempo que me regalaste, tus enseñanzas, consejos, momentos inolvidables, y miles de cosas que pasamos juntos, gracias por ser mi hermano, siempre te llevaré en mi corazón.

Quisiera agradecer a todos mis colegas, por su apoyo, discusiones de resultados y colaboraciones, a mis compañeros de generación, a David Landeros por el apoyo que me brindó para realizar la primera etapa de experimentación, y a todas las personas que fueron parte de este proyecto, gracias por haberme dado todos los recursos necesarios, de no haber sido así, no hubiera podido llevar a cabo este proyecto.

Agradezco profundamente a todas las personas con las que colaboré en ParisTech, en especial a la Dra. Armelle Ringuedé por el caluroso recibimiento al laboratorio perteneciente al ENSCP (Escuela Nacional Superior de Química de París), infinito agradecimiento por toda la enseñanza que me dejó acerca de la espectroscopia de impedancia electroquímica, por la paciencia y tiempo que me dedicó.

Agradezco a Virginie Lair, Patricia y Philippe por la hospitalidad que me brindaron durante mi estadía en París, gracias por enseñarme a ser mejor persona y valorar pequeños detalles que nos presenta la vida.

Sinceramente agradezco a mi familia y mis amigos por su constante apoyo, un especial agradecimiento a mi novia Anahí por todo el apoyo incondicional que me brindó durante esta etapa en mi maestría, gracias por la magia que le das a mi vida, por tu gran amor y por compartir tu vida conmigo.

“El éxito es la habilidad de ir de fracaso en fracaso sin perder el entusiasmo”

-Winston Churchill

Índice general

Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Prólogo	IX
Resumen	XI
Abstract	XIII
Introducción	XV
1. Tecnología de las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS)	1
1.1. Tipos de celdas de combustible	1
1.2. Principios de operación	2
1.3. Comportamiento voltaje-corriente	5
1.4. Configuración	6
1.5. Componentes principales y materiales empleados	7
1.5.1. Electrolito	7
1.5.2. Ánodo	9
1.5.3. Cátodo	10
1.5.4. Soporte metálico	12
1.6. Óxido de cerio	13
2. Antecedentes	16
2.1. Métodos de síntesis utilizados para aplicaciones en CCOS	16

2.2. Método de síntesis de depósito por baño químico	20
2.2.1. Principio de CBD	20
2.3. Método de síntesis de depósito por capas atómicas	21
2.3.1. Principio de ALD	21
2.3.2. Ventajas de la técnica ALD	23
3. Motivación, hipótesis y objetivos	25
3.1. Motivación	25
3.2. Hipótesis	26
3.3. Objetivos generales y particulares	26
3.3.1. Objetivo general	26
3.3.2. Objetivos particulares	26
4. Desarrollo experimental	27
4.1. Obtención de películas delgadas de CeO_2 por CBD	28
4.2. Obtención de películas delgadas de CeO_2 por ALD	30
4.3. Microscopia electrónica de barrido	31
4.3.1. Condiciones de operación del equipo	31
4.4. Microscopía confocal	32
4.4.1. Condiciones de operación del equipo	32
4.5. Difracción de rayos X	33
4.5.1. Condiciones de operación del difractómetro	33
4.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica	34
4.6.1. Condiciones de operación del equipo	34
5. Resultados y discusión	36
5.1. Análisis de difracción de rayos X	36
5.2. Microscopia electrónica de barrido	36
5.2.1. Análisis de la composición por elementos por espectroscopia de dispersión de energía	38
5.3. Análisis por microscopio confocal	39
5.4. Análisis de difracción de rayos X	41
5.5. Microscopia electrónica de barrido	43

5.5.1. Análisis de la composición por elementos por espectroscopia de dispersión de energía	45
5.6. Medición de espectroscopia de impedancia electroquímica	46
6. Conclusiones	52
Bibliografía	53
Índice de figuras	60
Índice de tablas	61

Prólogo

Parte de la responsabilidad social de las universidades públicas es generar y difundir el conocimiento científico, así como impulsar la innovación atendiendo las problemáticas de su entorno a través de proyectos pertinentes de investigación aplicada. Por otro lado, las recientes reformas en el sector energético, así como el fenómeno del calentamiento global han provocado un inusitado interés en las energías conocidas como limpias y renovables. Hemos visto cómo la energía solar, o fotovoltaica, ha ido popularizándose y ahora adquirir paneles solares y sus sistemas accesorios es algo tan común, que casi podemos ir a la ferretería para adquirirlos y contratar un “maestro” para que los instale. Los generadores de energía eólica son ahora parte del paisaje en diversas partes de nuestro país. Menos comunes, pero también de moda, son los biocombustibles, como el “biogás” y el “biodiesel”. También, los recientes episodios de altísima contaminación en lugares como la CDMX, hacen voltear la mirada hacia los coches eléctricos o híbridos. Por un poco más de 75,000 USD es posible adquirir, en Japón, Estados Unidos y Europa, coches impulsados por hidrógeno que alimenta una celda de combustible. Sin embargo, también es cierto que, al momento actual, esas cosas llamadas celdas de combustible, inventadas hace más de 150 años, son una alternativa prácticamente desconocida en nuestro país.

Efectivamente, nuestra universidad y en particular nuestra Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica han impulsado, con gran éxito, la investigación aplicada y pertinente fundamentada en la ciencia básica. De hecho, una de las fortalezas desarrolladas y consolidadas se ubica en el campo de la investigación en materiales avanzados de ingeniería; esto es muy afortunado en el contexto de las energías renovables, ya que precisamente los retos que los expertos identifican apuntan a la necesidad de

desarrollar materiales que permitan mejora, optimizar y hacer competitivas estas opciones de tecnología energética en comparación con las tradicionales basadas en los combustibles fósiles.

Es en este escenario en el que Diego nos presenta su trabajo de tesis de maestría, en el que nos explica que...no, mejor invito al lector a que descubra el mundo de las celdas de combustible, los materiales (óxidos) y las técnicas de estudio, que nos presenta este joven y prometedor investigador y tecnólogo.

Moisés Hinojosa

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta y discute la síntesis y caracterización de películas delgadas de CeO_2 , obtenidas por dos métodos de síntesis: depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) y depósito por capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés). Los precursores utilizados en el método de CBD fueron nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99.9%) y dimetil amino borano (DMAB) ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, Merck); para el método de síntesis por ALD, se utilizó $\text{Ce}(\text{thd})_4$ (STREM CHEMICALS) como precursor de ceria.

En ambos casos, las películas fueron depositadas sobre sustratos de acero inoxidable. Para el método de CBD las películas fueron depositadas a 60°C , con tiempos de inmersión de 1,3 y 6 horas, posteriormente se llevó a cabo un tratamiento térmico a 600°C . Para la obtención de películas por ALD, estas fueron depositadas a una temperatura de sublimación de 180°C , llevando a cabo dos depósitos a 5,000 y 10,000 ciclos.

Para la caracterización estructural y morfológica de las películas delgadas obtenidas se utilizaron la técnicas de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia por dispersión de energía y espectroscopia de impedancia electroquímica para propiedades de transporte. Mediante la técnica de difracción de rayos X se logró determinar una estructura fluorita para las muestras obtenidas por ambas técnicas, con las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de barrido, se observó un patrón de agrietamiento conocido como *mud-cracking* antes y después del tratamiento térmico en las películas sintetizadas por baño químico, sin embargo no fue posible obtener datos precisos del espesor debido a la heteroge-

neidad de las muestras, de igual manera, mediante el análisis de la microestructura de los productos obtenidos por depósito de capas atómicas se observó una alta calidad de las muestras, libres de patrones de agrietamiento, buena homogeneidad en la superficie y un espesor uniforme entre 100 y 140 nm. Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica se observó el comportamiento del material sometido a altas frecuencias y distintas temperaturas alcanzando un máximo de 450°C, en una atmósfera de aire con un flujo de 50 mL/min, donde se muestran diagramas de Nyquist y gráfica de Arrhenius para la estimación del comportamiento del CeO_2 con 119 y 139 nm de espesor.

Finalmente, es importante señalar que se logró obtener películas delgadas de ceria (CeO_2) por dos técnicas distintas, concluyendo en resultados satisfactorios para el método de depósito por capas atómicas, sin embargo, para el método de depósito por baño químico, es necesario encontrar las condiciones óptimas para este proceso.

Abstract

In this research, the synthesis and characterization of CeO_2 thin films through two different methods of synthesis is discussed, these methods being chemical bath deposition (CBD) and atomic layer deposition (ALD). Precursors that were used in the CBD method: cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99.9 %) and borane dimethylamine (DMAB) ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, Merck); precursors used in ALD: $\text{Ce}(\text{thd})_4$ (STREM CHEMICALS) as ceria precursor. In both cases, thin films were deposited onto stainless steel substrate. For the CBD method, thin films were deposited at 60°C , with immersion times of 1, 3, and 6 hours, respectively. As well, heat treatment was required for crystallinity matters at 600°C . Thin films obtained through ALD were deposited at a sublimation temperature of 180°C ; these deposits were carried out in 5,000 and 10,000 cycles. The structural and morphological characterization methods for thin films of CeO_2 obtained, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and electrochemical impedance spectroscopy for electrical properties were used. A fluorite structure for both synthesis methods was determined through XRD and SEM results of the CBD method and a *mud-cracking* pattern as known in state-of-the-art terminology was found as results obtained before and after heat treatment. However, it was not possible to obtain thickness data due to a lack of uniformity of coatings. In the same manner, SEM analysis of thin films was performed through the ALD method. Thin films with high quality, conformality, homogeneity, and absence of crack patterns were observed, with thickness between 100 and 130 nm. Results of material behavior by EIS were analyzed, EIS was carried out at high frequencies and different temperatures in the furnace at a maximum of 450°C and air atmosphere with flow of 50 ml/min, where Nyquist diagrams and an Arrhenius plot to estimate behavior of CeO_2 thin films with 100 and 139 nm of

thickness were shown. Finally, thin films were obtained by chemical bath deposition and atomic layer deposition, where parameters used in ALD have shown satisfactory results. However, for chemical bath deposition, modification of parameter conditions will be required.

Introducción

Las fuentes de energías alternativas tienen la finalidad de liberar poco a poco la dependencia del uso de combustibles fósiles, ya que cada vez será más costoso utilizarlos. Entre éstos sistemas, las celdas de combustible son las más prometedoras gracias a su rendimiento energético elevado.

Después de la pila de Volta en 1800, la electricidad se obtenía gracias a las reacciones químicas irreversibles que consumen estos reactivos presentes, y el descubrimiento de la electrolisis del agua por William Nicholson y Anthony Carlisle en el mismo año, la primera celda de combustible que generó electricidad a partir del uso de gas, fue diseñada en 1839 por William Robert Grove [1].

Desde los inicios de la civilización la necesidad por la energía ha tenido un incremento exorbitante con el paso del tiempo. El incremento de la población y el desarrollo de una moderna civilización han sido acompañados de un crecimiento exponencial por las demandas de energía. Por esta razón, las personas han estado utilizando recursos no renovables ya que presentan una alta disponibilidad. Un vasto suministro de energía necesita ser cubierto por los combustibles fósiles, desde la revolución industrial [2]. La Fig. 1 muestra el consumo de electricidad en diferentes regiones del mundo entre 1980 y 2030, destaca el consumo en Asia, el cual se espera se duplique en las próximas décadas, cabe señalar que la mayor parte de la energía eléctrica se produce actualmente mediante el consumo de combustibles fósiles [3].

El uso de combustibles fósiles conduce a un agotamiento de estos recursos, y a la creación de un desbalance ecológico en sus reservas, incrementando los gases de efecto

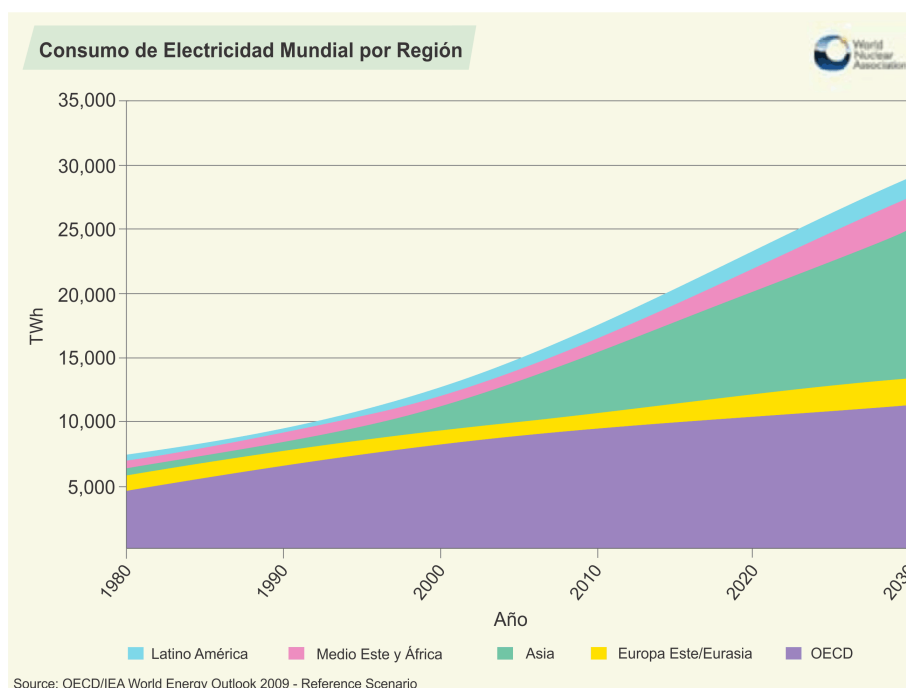


Fig. 1. Gráfica de consumo de energía en distintas regiones del mundo [3].

invernadero. Esto, por consiguiente, afecta el incremento gradual de la temperatura atmosférica causando la fusión de los glaciares que, automáticamente, incrementa el nivel del mar ocasionando que eventualmente queden sumergidas áreas costeras.

Esta situación ha motivado investigaciones y desarrollos en lo que respecta a combustibles para energías alternativas, conversión de energías renovables, su almacenamiento y el uso de sistemas altamente eficientes.

Así, se realizan investigaciones en energía geotérmica, biomasa, energía marina y energía electroquímica. Entre éstas, la energía electroquímica ha sido ampliamente utilizada debido a su disponibilidad de materia prima a escala de laboratorio, que pueden ser comercializados en una variedad doméstica, portable y aplicaciones industriales. Las celdas de combustible son de gran interés debido a que abastecen de energía eléctrica y no impactan al medio ambiente gracias a que no contaminan. Hoy en día las celdas de combustible tienen la respuesta a muchas preguntas y de la

misma forma tienen un gran poder para contribuir con las necesidades del consumo de energía en caso del agotamiento de combustibles fósiles. Esto tiene una gran ventaja acerca de la eficiencia energética, y factores ambientales. En la Fig. 2 se puede observar que la eficiencia de los sistemas de celdas de combustible son altamente comparables con los sistemas de plantas generadoras dejando poco contenido de carbono en el ambiente [4].

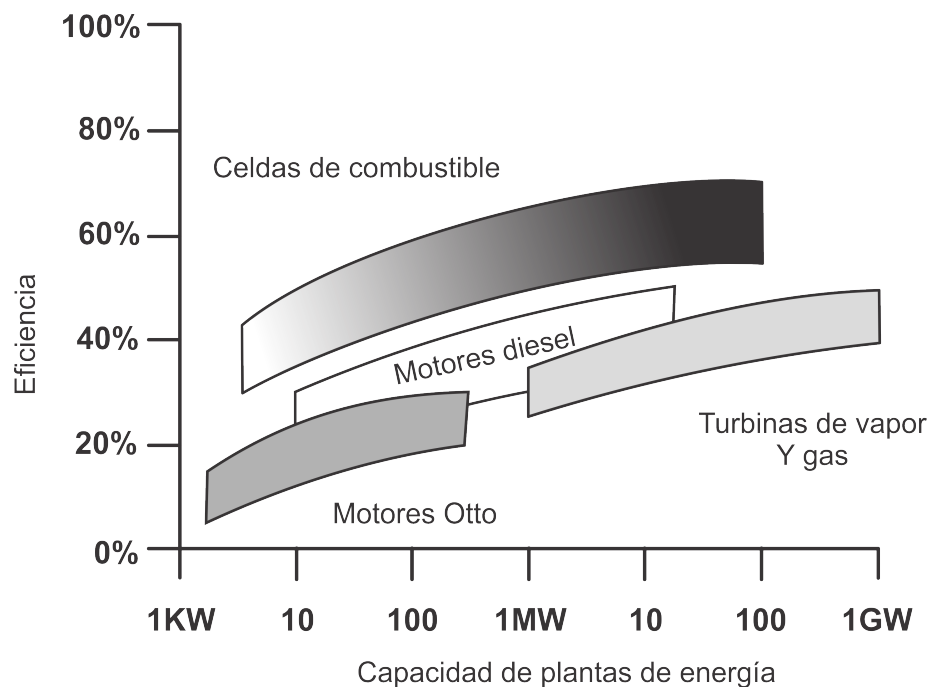


Fig. 2. Comparación de eficiencias de las celdas de combustible con plantas generadoras [4].

Inspirado en este contexto, el trabajo de investigación trata sobre la síntesis y caracterización de películas delgadas de CeO_2 con aplicación en las celdas de combustible de óxidos sólidos. En el capítulo 1 se ofrece un panorama general sobre los principios de trabajo y los componentes de las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS).

En el capítulo 2, se discuten los materiales para aplicación en las CCOS, de igual manera mencionando datos más específicos relacionados al desempeño de la celda así como antecedentes de los procesos de síntesis más utilizados recientemente para la fabricación de películas delgadas para ánodos, cátodos, electrolitos, interconectores y capas protectoras interfaciales.

En el capítulo 3 se expone la motivación para llevar a cabo este proyecto, la hipótesis que se estableció y los objetivos generales y específicos en este marco de investigación.

El capítulo 4 habla acerca del desarrollo experimental para fabricar las películas delgadas de CeO_2 , donde se describen las condiciones de operación en las cuales se llevó a cabo la caracterización así como los principios de los métodos de síntesis y el procedimiento de obtención de las películas por los dos métodos utilizados, depósito por baño químico (CBD) y por depósito por capas atómicas (ALD).

El capítulo 5 contiene los resultados experimentales que se obtuvieron por los métodos de síntesis por CBD y ALD, así como la discusión de sus propiedades obtenidas, comparándolas en aspectos cualitativos en lo que se refiere a la calidad superficial y microestructural.

Finalmente, el capítulo 6 incluye las conclusiones de este trabajo de investigación en aplicaciones de películas delgadas de CeO_2 .

Capítulo 1

Tecnología de las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS)

1.1. Tipos de celdas de combustible

Científicos e investigadores han diseñado algunos tipos y tamaños de celdas de combustible en la búsqueda de una alta eficiencia. Los principales desarrolladores de las celdas de combustible son limitados por la elección del electrolito. La selección de materiales para electrodos depende del electrolito. Hoy en día, los principales tipos de celdas de combustible son: alcalinas (AFC), de carbonatos fundidos (MCFC), de ácido fosfórico (PAFC), de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), de metanol directo (DMFC), y de óxido sólido (SOFC). Los primeros tres tipos utilizan un electrolito líquido, y los últimos tres utilizan un electrolito sólido. Las de membrana intercambiadora de protones y metanol directo utilizan un polímero como electrolito y las de óxido sólido utilizan un material cerámico como electrolito. El tipo de combustible que será suministrado depende del electrolito, y de la temperatura de trabajo de la celda. Algunos tipos por ejemplo necesitan hidrógeno puro, los electrolitos poliméricos son muy sensibles a las impurezas y por lo tanto requieren de hidrógeno puro. Las celdas de óxido sólido (SOFC) pueden operar con un mínimo de impurezas ya que su temperatura de operación es muy elevada, alrededor de los

1000 °C. En una celda alcalina (AFC) circulan electrolitos líquidos, por consiguiente se requiere una bomba. El tipo de electrolito también determina las temperaturas de operación de la celda por ejemplo, las de carbonatos "fundidos" (MCFC) operan a elevadas temperaturas mayor a 600 °C. La Fig. 1.1 explica los diferentes tipos de celdas de combustible, con sus temperaturas de operación y iones conductores para cada tipo de celda [5].

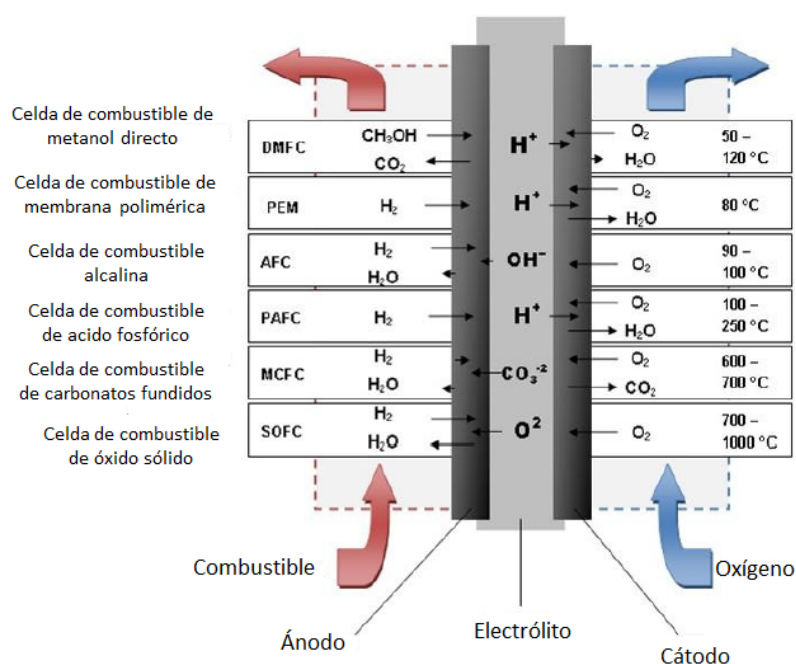


Fig. 1.1. Diferentes tipos de celdas de combustible con su correspondiente temperatura de operación y sus reacciones [5].

1.2. Principios de operación

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos altamente eficientes para la conversión de energía química en energía eléctrica. La primera batería galvánica de gas fue originada por el Sr. W.R. Grove [6], quien produjo electricidad mediante la conocida “combustión fría” del hidrógeno con el oxígeno. La conductividad iónica

de la zirconia estabilizada fue descubierta tiempo después por Nernst [7], y permitió la demostración del primer concepto de la celda de combustible utilizando como base el óxido de zirconio realizado por Baur y Preis [8].

Con el paso del tiempo diferentes tipos de celdas de combustible fueron desarrollados y que siguen el mismo principio básico y comparten elementos genéricos. Las celdas de combustible están compuestas por un electrodo conocido como cátodo donde se lleva a cabo la reducción de oxígeno, un electrolito iónico y un electrodo de gas como ánodo. En el cátodo o en el ánodo, el gas es transportado al electrolito donde es adsorbido, disociado y ionizado. La fuerza motriz para la difusión iónica a través del electrolito es el diferencial de presión parcial del oxígeno entre las atmósferas catódicas y anódicas. Los gases adsorbidos en el electrolito reaccionan con los iones conducidos y se generan gases debido a esta reacción. Un diferencial de potencial entre el cátodo y el ánodo resulta de una reacción electroquímica y la corriente eléctrica puede ser colectada en un circuito externo, las reacciones para el caso de las CCOS se presentan en las ecuaciones (1.1-1.3) [9].

En principio una celda de combustible es un dispositivo simple. Una CCOS consiste de dos electrodos y un electrolito con propiedades adecuadas de conductividad iónica. La Fig. 1.2 muestra el principio de operación. El electrolito cerámico denso se convierte en un conductor iónico en altas temperaturas de operación. La descomposición y la reducción del oxígeno ocurre en el cátodo por medio de electrones y posteriormente a la reacción de reducción del oxígeno, los iones son transportados a través del electrolito. En el ánodo, los iones de oxígeno reaccionan con el combustible; la reacción de oxidación da como resultado calor y electrones. Los electrones son suministrados a un circuito externo permitiendo la generación de electricidad, mientras que el calor es extraído de la celda con los productos de oxidación y otros gases [10–12].

En la Fig. 1.3 se muestra otro esquema para una celda de combustible de óxido sólido, donde es posible observar que la celda consta de dos electrodos, un ánodo y un cátodo que deben de ser porosos, los cuales se encuentran separados por un elec-

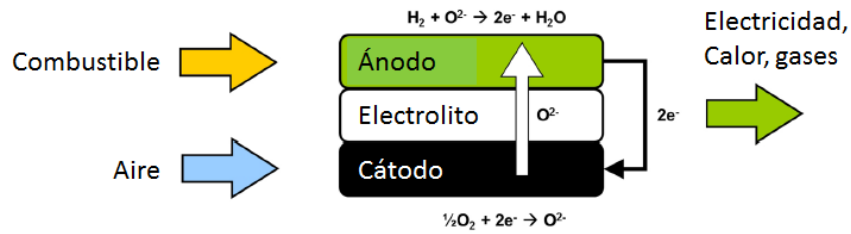


Fig. 1.2. Principio de operación de una celda de combustible de óxido sólido [10–12].

trolito cerámico denso, que es un conductor iónico a las temperaturas de trabajo, comprendidas generalmente entre 600 y 1000°C. La función del electrolito es la de transportar los iones entre los dos electrodos y debe ser denso e impermeable para impedir el paso de gas. También de los electrones entre los electrodos [13].

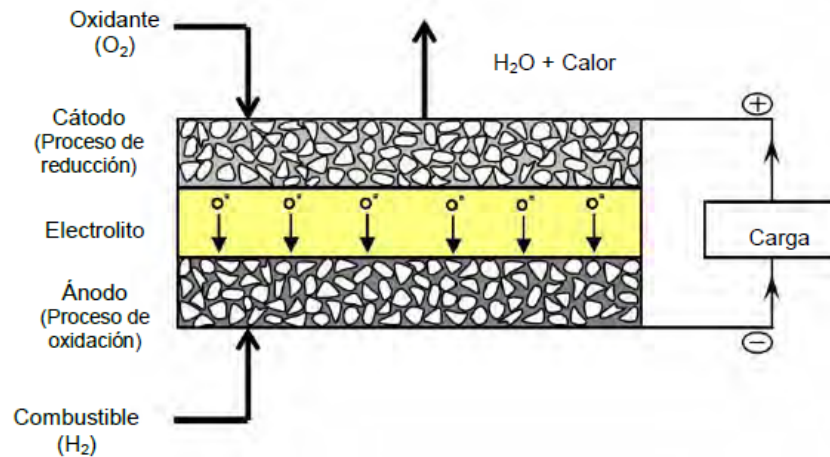


Fig. 1.3. Celda de combustible de óxido sólido [13].

Las reacciones parciales a continuación, que se llevan a cabo en el ánodo y el cátodo, así como la reacción total en una CCOS operada con hidrógeno, se muestra, respectivamente, en las ecuaciones (1.1-1.3)





1.3. Comportamiento voltaje-corriente

El diferencial de potencial termodinámico entre el ánodo y el cátodo resulta de la diferencia de voltaje sobre una CCOS. El voltaje de la celda reversible para el sistema en la ecuación (1.1-1.3) puede ser calculada utilizando la ecuación de Nernst (1.4).

$$E_0 = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{\rho_{H_2} \sqrt{\rho_{O_2}}}{\rho_{H_2O}} \right) \quad (1.4)$$

Donde E_0 es el voltaje reversible de una CCOS, ΔG es la energía libre de Gibbs de la reacción total de la celda, ecuación (1.3), F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura, ρ_{H_2} and ρ_{O_2} son las presiones parciales de los reactivos y ρ_{H_2O} es la presión parcial del producto.

El voltaje de una celda reduce debido a las pérdidas no ideales. Las pérdidas son descriptivamente denotadas por el sobre potencial que es requerido o a la polarización que surge, respectivamente, cuando la corriente se extrae de la celda. Las pérdidas son categorizadas como de activación, pérdidas óhmicas o de transferencia de masa. La Fig. 1.4 muestra el efecto de las pérdidas de voltaje en la celda de combustible y el mecanismo de la pérdida dominante respecto a la magnitud de la corriente.

Pérdidas de activación son denominantes en baja corriente y son asociadas con la reacción cinética del electrodo. Pérdidas óhmicas exhiben una relación linear en relación con la corriente y esto es debido a la resistencia eléctrica de varios componentes de la celda de combustible. Finalmente, las pérdidas de transferencia de masa

ocurren a niveles altos de corriente eléctrica debido a que es limitado el transporte de los reactivos a los sitios de reacción de los electrodos. Una CCOS es raramente operada en la región de pérdidas de transferencia de masa, a causa de los riesgos relacionados con la falta de combustible y por consiguiente dañar el ánodo [14–17].

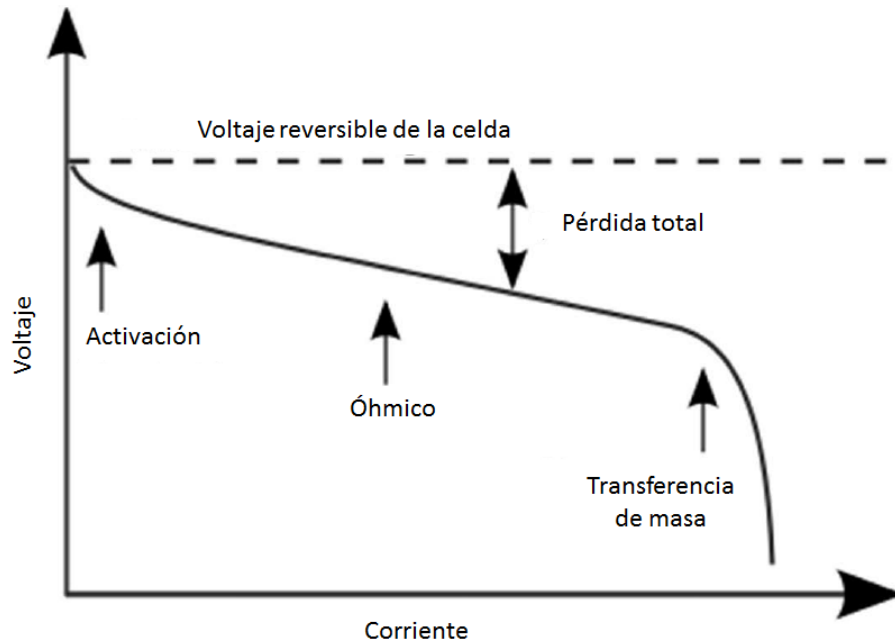


Fig. 1.4. Pérdidas en la celda de combustible durante la carga eléctrica [14–17].

1.4. Configuración

Una unidad CCOS se puede encontrar configurada en varias formas dependiendo del diseño de apilamiento específico. Las celdas de combustible de óxido sólido se pueden fabricar con una geometría tubular, placa plana, plana simple, y estructura corrugada [18]. El paso de corriente tiene un resultado distinto en función de su forma, por lo tanto se requiere incorporar a distintas configuraciones de celdas. Las configuraciones en cada unidad de las CCOS se pueden clasificar en dos categorías: propiamente soportada y las que cuentan con un soporte externo, en la configura-

ción soportada por ella misma, uno de los componentes de la celda (normalmente el que cuenta con un espesor mayor) actúa como el soporte de la estructura de la celda. Por lo tanto las celdas simples pueden ser diseñadas como electrolito-soporte, ánodo-soporte, o cátodo-soporte. Y de lo contrario con un soporte externo la celda simple es configurada con un soporte con una capa delgada o también conocido como sustrato poroso. Algunas configuraciones de la celda se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.5 y las características esenciales en la Tabla. 1.1 están mencionadas [19].

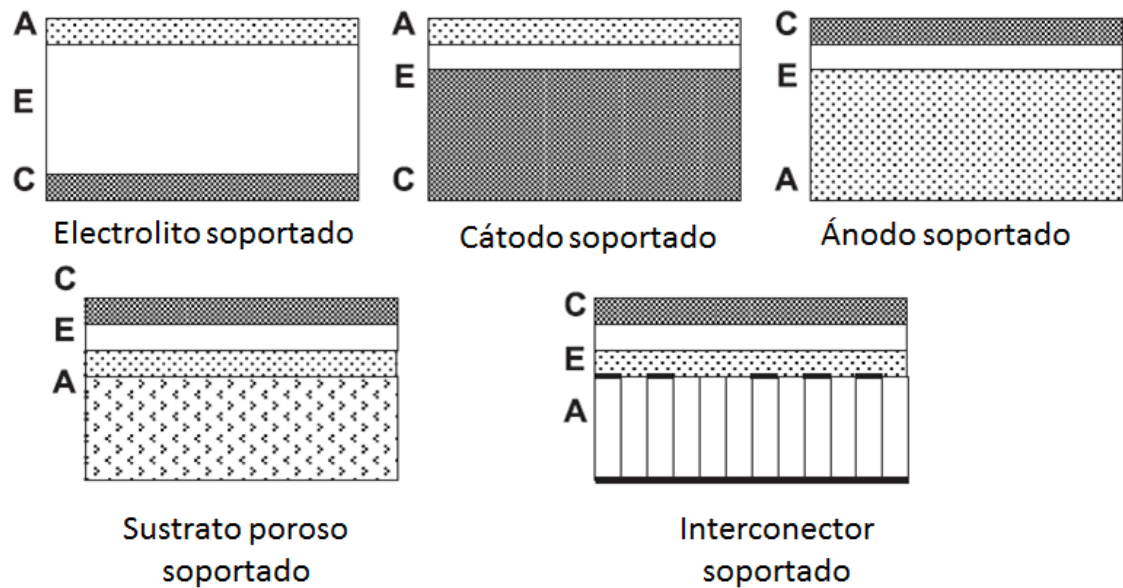


Fig. 1.5. Configuración de la celda de combustible de óxido sólido [19].

1.5. Componentes principales y materiales empleados

1.5.1. Electrolito

Un electrolito conductor de iones óxido permite la difusión de los mismos desde el cátodo al ánodo, donde participan en la oxidación electroquímica de combustible,

Tabla 1.1. Características de la configuración de la celda [19].

Config. Celda	Ventajas	Desventajas
Electrolito- Soportado	Soporte estructural relativamente resistente; Electrolito denso menos susceptible a fallar debido a la re oxidación del ánodo y reducción del cátodo	Alta resistencia debido a la baja conductividad del electrolito; Pérdidas Óhmicas del electrolito
Ánodo- soportado	Alta conductividad en el ánodo; Baja temperatura en operación por el uso de electrolitos delgados	Potencialidad en reoxida- ción del ánodo; Limitante de transporte de masa debido al grosor
Cátodo- soportado	Cero inconvenientes con la oxidación, pero potencialidad en reducción del cátodo; Baja temperatura de operación por el uso de electrolitos finos	Baja conductividad; Limitante en transporte de masa debido a un espesor grueso
Interconector- soportado	Componentes de espesor delgado operan a bajas temperaturas; Estructuras resistentes en interconectores metálicos	Oxidación del interconector; Limitante en campo de diseño de flujo debido a requerimientos de soporte
Sustrato poroso	Componentes de la celda con espesor delgado operan a bajas temperaturas; Potencialidad en usos con distintos materiales en la celda para mejoras en las propiedades	Incrementa complejidad debido a la adición de nuevos materiales; Potencialidad en cortos circuitos en sustratos metálicos porosos debido a la desigualdad en la superficie

por el contrario, un electrolito protónico, permitirá la difusión de protones desde el ánodo al cátodo, en donde intervendrán en la reducción del oxidante. Por tanto, el electrolito podría ser a priori cualquier conductor iónico de O^{2-} o H^+ . Sin embargo, las especiales condiciones de trabajo en las SOFC hacen que existan una serie de

requisitos adicionales a cumplir, que se mencionan a continuación [20]:

- conductividad: es necesario que el electrolito presente una elevada conductividad iónica con el fin de minimizar las caídas óhmicas, como se muestra en la Fig. 1.6, y que esta sea estable con el tiempo y no sufra efectos de envejecimiento. Por otra parte, el electrolito debe presentar una conductividad electrónica despreciable para evitar el paso directo de electrones a través de él y las consecuentes pérdidas de voltaje;
- Sinterabilidad: una función fundamental del electrolito es la de actuar como separador físico del ánodo y del cátodo, evitando el contacto entre los diferentes gases, Por ello, el electrolito debe de presentar una densidad relativa próxima al 100 % [20];

1.5.2. Ánodo

El ánodo es el electrodo negativo, donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno y la producción de H_2O . Debe cumplir con los siguientes requisitos [13]:

- Tener conductividad electrónica elevada (100Sxcm^{-1}).
- Poseer conductividad iónica adecuada para permitir la oxidación del hidrógeno con los iones O^{2-} en la superficie del catalizador.
- Mostrar una estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno y con el resto de los componentes de la celda.
- Tener una elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno.
- Poseer coeficientes de expansión térmica similares a los del resto de los componentes.
- Mostrar una alta porosidad.

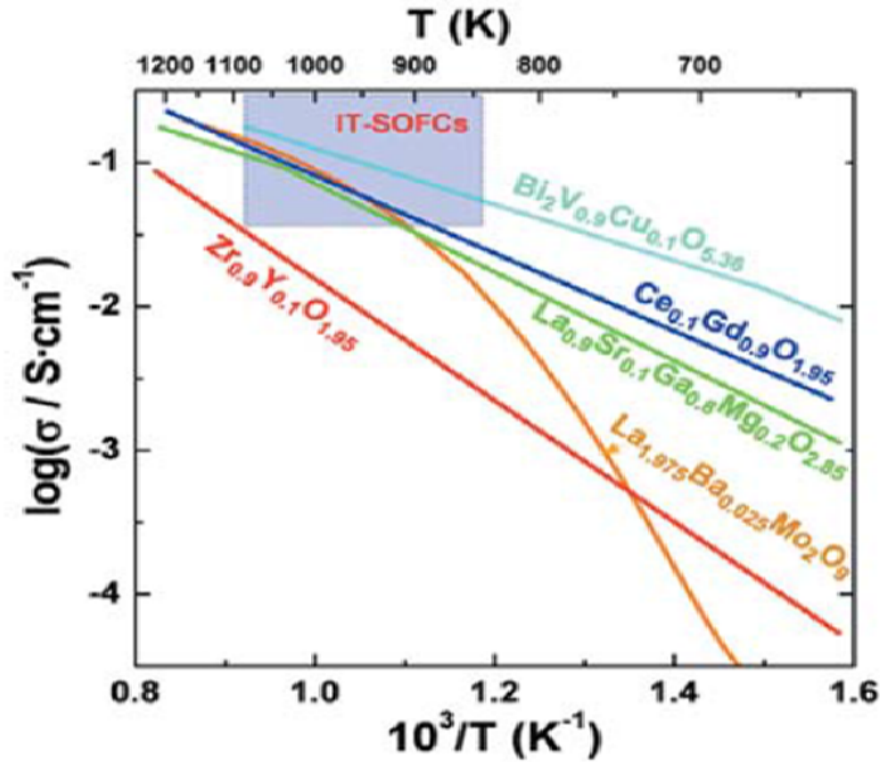


Fig. 1.6. Representación de Arrhenius de la conductividad para los electrolitos más importantes [20].

1.5.3. Cátodo

En el cátodo tiene lugar la reacción de reducción del oxígeno, para que la reacción tenga lugar es necesaria la presencia de oxígeno y electrones, así como la generación de iones de oxígeno que puedan ser transportados al electrolito. Las altas temperaturas de trabajo de las CCOS (600-700°C) hacen que los cátodos sean compuestos con conductividad electrónica mixta. En el caso en el que el cátodo sea puramente electrónico, esta situación se da en las vecindades del punto triple, zona de unión entre el aire, el electrolito y el electrodo, como se muestra en la Fig. 1.7. Sin embargo, si el cátodo es el conductor mixto (presenta conductividad iónica y electrónica), los iones oxígeno se pueden generar en su superficie y ser transportados hasta su electrolito, Fig. 1.7 b). De este modo, se amplía enormemente la zona de reacción a la zona de contacto entre el conductor mixto y el aire [13]. En este tipo de material

es fundamental que el cátodo presente una porosidad adecuada e interconectada que facilite la difusión del oxígeno [13].

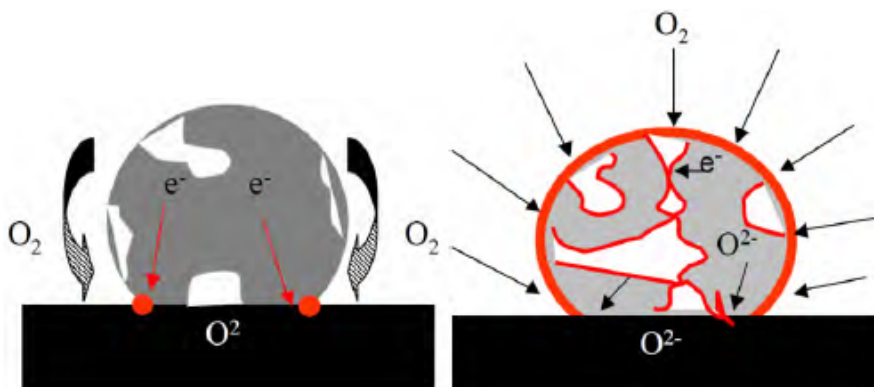


Fig. 1.7. Representación de las zonas activas de un cátodo cuando este es: a) puramente electrónico o b) conductor mixto (iónico y electrónico) [13].

Los materiales que sean utilizados como cátodos deben de contar con las siguientes propiedades [13]:

- Conductividad electrónica elevada (100 S cm^{-1})
- Conductividad iónica ($10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$) para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 y así permitir el flujo de los iones O^{2-} hacia la interface cátodo/electrolito.
- Estabilidad química en aire y con el resto de los componentes de la celda.
- Elevada actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno.
- Coeficientes de expansión térmica similares a los del resto de los componentes.
- Porosidad alta con el fin de permitir la llegada de flujo de oxígeno a los sitios activos.

1.5.4. Soporte metálico

Los altos costos de los materiales y el procesamiento de las celdas están obstaculizando el desarrollo comercial de esta tecnología. Además de las complicaciones de estabilidad que presenta el ánodo con el soporte metálico a largo plazo en las celdas de combustible de óxido sólido, debido a las limitantes respecto a la estabilidad del ánodo como base níquel en atmósferas de oxidación y reducción [21]. La introducción de los soportes metálicos en la arquitectura de la celda ha ofrecido recientemente nuevas posibilidades, el soporte metálico en una CCOS, está hecho de aleaciones porosas, que se refiere a la tercera generación de las celdas de combustible de óxido sólido como se muestra en la Fig. 1.8 [22].

El soporte metálico en las CCOS puede operar a bajas temperaturas comparado con las celdas convencionales, típicamente por debajo de los 500-600 °C. La problemática de corrosión a largo plazo se puede prevenir, dependiendo en el tipo de soporte metálico, calidad del combustible, y las cargas de energía. Otras ventajas de esta tecnología es la posibilidad de reducción en los costos de los materiales, y la facilidad para ensamblar este componente, que se muestra en la tabla 1.2. Además de la reducción de costos, la introducción del soporte de aleación, se espera que mejore las propiedades de resistencia mecánica, tolerancia a los ciclos de oxidación-reducción, y la capacidad para soportar rápidos y repetidos ciclos térmicos [22].

La principal desventaja para los interconectores metálicos es la degradación, razón principal originada por el envenenamiento de las especies de cromo, donde su máximo nivel de valencia, se ve afectado debido al tiempo prolongado de exposición del contenido de cromo en ambientes de oxidación y reducción a altas temperaturas y de la misma forma en ambientes húmedos, estas especies son reducidas electroquímicamente (condensadas) en sólidos Cr_2O_3 en tres fases y dos fases como límite, bloqueando los sitios donde se lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno, conocido en inglés como oxygen reduction reaction (ORR). Recubrimientos densos y capas cerámicas conductoras son requeridas en las superficies con el objetivo principal de mitigar los efectos del envenenamiento del cromo (Cr) que han sido probados efectivamente con anterioridad [23].

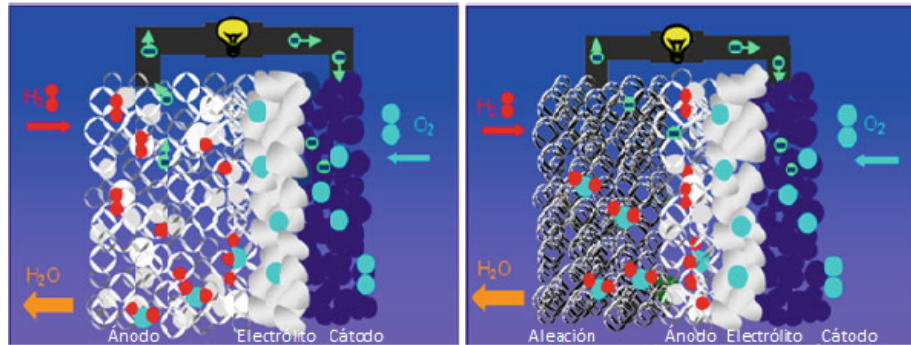


Fig. 1.8. Esquema de la segunda generación de una CCOS (soporte de ánodo en la celda) y la tercera generación (soporte de aleación en la celda) [22].

Tabla 1.2. Ventajas de la tecnología del soporte metálico en las CCOS

S.No.	Ventajas
Costo de Material	Uso de aleación baja en costo en sistemas de apilamiento, fácil manejo de aislamiento térmico; recubrimientos cerámicos más delgados y además contienen materiales más baratos que son electroquímicamente más activos.
Procesamiento de la celda	sistema robusto de la celda que permite un rápido y fácil manejo durante la manufactura.
Ensamble de la celda	Uso convencional de técnicas de la unión de metales, como lo es la soldadura para los sellos.

1.6. Óxido de cerio

Óxido de cerio, o ceria, es un óxido metálico de tierras raras, y es utilizado como catalizador en varios procesos, el óxido de cerio puede ser sintetizado por distintos métodos. Estos métodos pueden ser divididos por técnicas químicas por humedad y depósito por vapor. Las técnicas por humedad incluyen las de coprecipitación, impregnación, hidrotermal y solvotermal. Las técnicas de depósito por vapor incluyen depósito por vapor químico (CVD), depósito por capas atómicas (ALD). Amplia gama de técnicas para la preparación de óxido de cerio como catalizador se llevan a

cabo por impregnación, coprecipitación y métodos de sol-gel. Usualmente soluciones de nitrato de ceria son utilizados como precursor con estos métodos [24].

Óxidos base cerio son de gran interés para materiales de aplicación en electrolitos y electrodos en las celdas de combustible de óxido sólido en temperaturas intermedias (SOFCs). El método de sol-gel ha sido desarrollado para la producción de materiales mesoporosos, nanoestructurados, con una fase en películas delgadas para el $Ln_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ $Ln=La, Y, Sm, Gd, Dy$. Base ceria en películas delgadas mesoporosas exhiben una alta área específica, conexión periódica de los mesoporos alrededor de los 20 nm, y redes continuas de nanopartículas sin aglomeraciones.

Los electrodos basados en óxido de cerio son muy prometedores para esta aplicación en las celdas de combustible de óxido sólido, por su eficiente actividad electroquímica. Las propiedades electrónicas y electroquímicas del CeO_2 esta principalmente relacionada a la facilidad de generar Ce^{3+} y Ce^{4+} , que se puede ajustar al tamaño de partícula. En su estado micro-cristalino, el CeO_2 exhibe conductividad mixta a altas temperaturas y bajo condiciones de baja presión parcial del oxígeno.

El transporte electrónico es promovido por la gran cantidad de defectos. Por otra parte, el grado de defectos en materiales para electrodos, afecta fuertemente las propiedades que son críticas para su desempeño relacionado al transporte de carga iónico y electrónico, y la eficiencia de las reacciones electroquímicas en las interfaces [25].

El óxido de cerio CeO_2 cristaliza en una estructura fluorita entre temperatura ambiente y punto de fusión. Incluso la estructura fluorita se encuentra un poco abierta, la conductividad iónica en ceria pura es relativamente baja. Para incrementar la conductividad, los cationes del Ce^{4+} tienen que ser substituidos con cationes aliovalentes para incrementar el número de vacancias de oxígeno. Las altas conductividades de óxido de cerio dopada por separado ha sido alcanzado cuando el radio iónico de los cationes se encuentra cerca del Ce^{4+} y la carga de los cationes es 3+.

Como se mencionó anteriormente, mezclando carbonatos con ceria dopada incrementa las propiedades del electrolito. Entre los diferentes compuestos de carbonatos, litio, sodio, y carbonatos de potasio, sus mezclas posiblemente son los carbonatos más estudiados como la segunda fase para electrolitos compuestos [26].

El cerio cuenta con dos estados de oxidación Ce^{3+} y Ce^{4+} . De acuerdo con estos estados de oxidación el cerio forma los óxidos Ce_2O_3 o CeO_2 , la estructura cristalina del CeO_2 se muestra en la Fig. 1.9 [24].

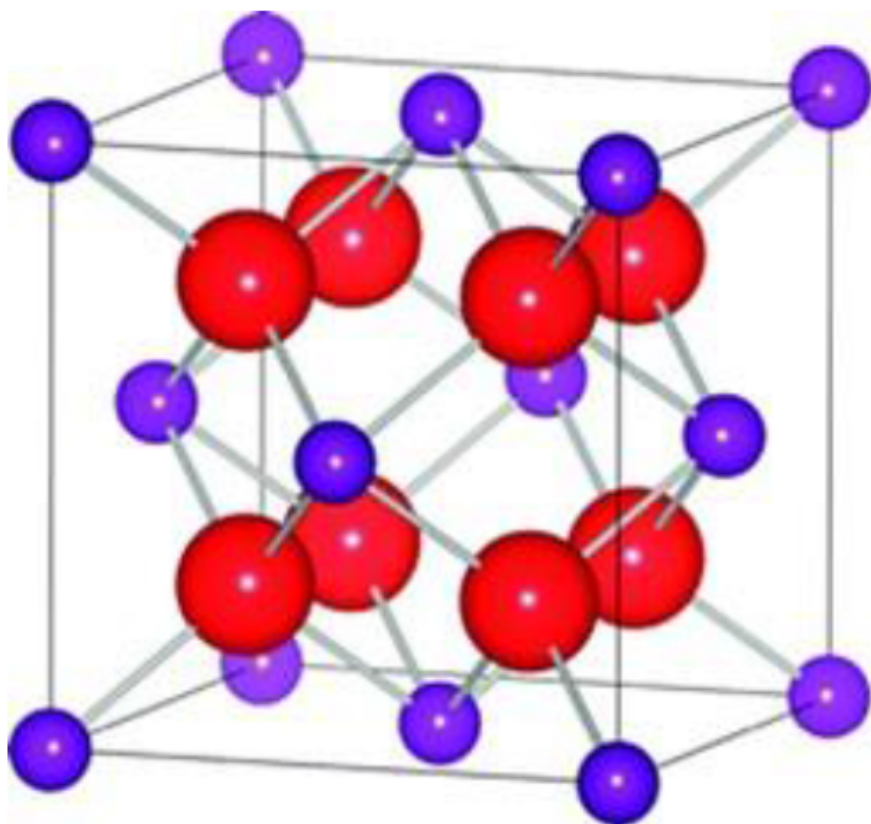


Fig. 1.9. Estructura cristalina del CeO_2 . Las esferas rojas representan los iones O^{2-} y las esferas azules los iones de Ce^{4+} [24].

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Métodos de síntesis utilizados para aplicaciones en CCOS

El método de sol-gel ha sido utilizado en la síntesis de silicatos debido a sus ventajas inherentes. Esto ha permitido la formación de la fase apatita con una baja temperatura considerable. Altamente controlado y composición uniforme fueron también obtenidos por este proceso. Una de las desventajas para este método, es la baja densidad relativa ($<90\%$) obtenidas por las operaciones de síntesis llevadas a cabo en las muestras y la formación de fases impuras la cual es perjudicial para la conductividad total del material para electrolito. La necesidad de obtener una fase densa y pura de silicatos de lantano, utilizando el método de síntesis de sol-gel es crucial para estos materiales que serán utilizados como electrolitos en las CCOS [27].

Los métodos más comunes de preparación de perovskitas de LSCF descritos en la literatura son: coprecipitación, sol-gel, citratos, y la mezcla de polvos convencionales. Recientemente, $La_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_3$ fue obtenido por el método de electrohilado. Esta técnica es utilizada para preparar nanofibras cerámicas, con excelentes propiedades de una manera simple y con un bajo costo.

El electrohilado es una técnica simple que utiliza campos eléctricos de alto voltaje, y bajas corrientes para formar fibras sólidas de los fluidos poliméricos. Las

nanofibras producidas por este método son ultra delgadas con diámetros pequeños y muestran áreas superficiales y porosas de alta calidad.

Recientemente la aplicación de los materiales nanoestructurados incluyendo las nanofibras con aplicación en las CCOS con temperaturas intermedias, han sido estudiadas debido a las reducciones de tamaño de los dispositivos y propiedades diferentes mostradas por estos nanomateriales. La fabricación de membranas compuestas de fibras de (LSCF) permiten una mejor permeabilidad a través de la estructura porosa y probablemente incrementa la corriente en los dispositivos de las SOFC's [28].

Actualmente la pulverización catódica (sputtering) es uno de los métodos más utilizados para la fabricación de películas delgadas en metales porosos con aplicación en electrodos, por ejemplo: Pt, Ag, Au, Ru, etc, una de las restricciones de suma importancia es el control de la presión de gas que es suministrado durante el proceso de depósito, y de esta manera los poros de los electrodos puedan ser fabricados en nanoescala [29].

La impresión por chorro de tinta con el termino en inglés como (the inkjet printing), tiene la facilidad de fabricar películas densas porosas y mesoporosas sobre sustratos de óxidos cerámicos, información más detallada se puede encontrar en esta referencia en la cual se fabricaron películas delgadas de Ag con superficie porosa, esta técnica facilita cumplir con los requerimientos de superficie porosa, estabilidad térmica y morfológica que en comparación con la técnica de sputtering es más sencillo el proceso para la fabricación de un cátodo poroso de plata [29].

El método de hidrotermal se ha utilizado recientemente para la fabricación de YSZ material para aplicación en electrolito en las SOFC's, donde presenta ventajas en el proceso de reacción, que se logra obtener una alta homogeneidad de la composición que depende solamente del tiempo de reacción, aparentemente a través de la difusión de estado sólido [30].

Depósito por capas atómicas es un método de síntesis físico-químico, conocido por

sus siglas en inglés como atomic layer deposition (ALD), recientemente algunos autores han logrado depositar óxido de cerio con espesores menores a 20 nm, en sustratos de YSZ (100) en donde este material es comúnmente utilizado como electrolito en las celdas de combustible de óxido sólido mediante ALD, una de las ventajas que nos brinda esta técnica son las siguientes: control de la composición, calidad y escalabilidad que son primordiales en este tipo de aplicación, razón por la cual en este trabajo de investigación se utilizó dicha técnica, de igual manera se han logrado fabricar por esta técnica materiales para cátodos como lo son $La_xSr_{1-x}MnO_3$ y $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, los materiales para ánodos aún se encuentran bajo investigaciones con el uso de esta técnica, para capas intermedias se han logrado obtener capas delgadas de YDC y de la misma forma como se había mencionado anteriormente YSZ, estos materiales son comúnmente utilizados como electrolitos, pero de la misma forma se pueden utilizar como interface entre electrodos, que en este caso sería entre el electrolito y el cátodo [31, 32].

Capas finas de YDC con aplicación para interface entre cátodo/electrolito, catalizadores y electrolito en las celdas de combustible de óxido sólido, donde fueron llevados a cabo por medio de dos métodos de síntesis: depósito por baño químico (CBD) y depósito por capas atómicas (ALD), objetivos de nuestra investigación se basaron de la misma forma en el uso de estas técnicas, para conocer detalladamente resultados sobre las propiedades obtenidas por ambas técnicas, se pueden encontrar en la siguiente referencia [33].

Actualmente se está tratando de incorporar, intercapas nano-granulares catódicas en superficies de electrolitos, donde se han utilizado una gran variedad de técnicas, incluyendo lo que es depósito por vapor químico (chemical vapor deposition), nano suspensión y la técnica de sol-gel, sin embargo, el depósito por vapor químico y vapor físico, trabajan en atmósferas de vacío donde la factibilidad es cuestionable, esto debido a la escalabilidad industrial, por lo tanto, una alternativa es el uso de depósito por vapor químico asistido por aerosol, es similar al método de CVD pero no requiere atmósfera de vacío, se depositó GDC, ceria dopada con gadolinio, donde esta técnica mejora considerablemente el desempeño de la celda [34].

Recientemente gran enfoque se tiene en los interconectores para las celdas de combustible de óxido sólido con objetivos de reducciones de costo en fabricación y procesos de síntesis, en este caso la sustitución de las cromitas de lantano LaCrO_3 por los aceros inoxidables ferríticos, sin embargo se tienen que controlar muchas variables para satisfacer las necesidades de la aplicación, por ejemplo, espesor uniforme del recubrimiento, superficie densa, libre de agrietamientos, por lo tanto un método en el cual se obtuvieron resultados satisfactorios para producción en masa, es el método de electrodeposición por tinta y formado de recubrimiento, donde se encontró que este método es adecuado para la fabricación de materiales para las SOFC [35].

El método de spray pirolisis puede ser utilizado para fabricar multi componentes de óxidos cerámicos ya que se encontró que es una de las técnicas más efectivas para sintetizar materiales en modos semi continuo de operación y donde también ofrece la facilidad para controlar la morfología del material, esto llevando a cabo ajustes adecuados en el proceso, un trabajo de investigación reciente sintetizó ferrita de bario dopada con nano cristales de estroncio, cobalto y de igual manera cobaltita de bario, ambas abreviadas como BSCF que por sus siglas en inglés es barium, strontium, cobalt and iron, estos materiales tienen usos en el cátodo, ya que cumplen con propiedades de conductividad iónica y electrónica mixta, hoy en día son de gran interés, para aplicación en las celdas de combustible de óxido sólido [36].

2.2. Método de síntesis de depósito por baño químico

2.2.1. Principio de CBD

El CBD, inicialmente fue utilizado para depósitos de películas semiconductoras de calcogenuros (sulfuros, selenuros, etc.) se ha extendido al crecimiento de óxidos después del año de 1970. Esta técnica consiste en hacer reaccionar los precursores disueltos en una solución acuosa a baja temperatura ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) para poder formar una capa o película sólida, por un simple proceso de inmersión sobre un sustrato adaptado.

El equipamiento es una simple hornilla con agitación magnética para calentar la solución y de la misma forma, homogeneizar la solución, controlando la temperatura. Una gran variedad de materiales como el metal, los cerámicos y polímeros, pueden ser utilizados. Las bajas temperaturas de depósito permiten evitar la oxidación y la corrosión de los sustratos metálicos.

La velocidad de crecimiento de las películas y el espesor del recubrimiento realizado, dependen de los siguientes factores: velocidad de agitación, pH, concentración de los reactivos y la temperatura del baño. Por lo tanto, el CBD permite recubrir grandes superficies de manera reproducible y bajo costo, lo cual lo hace viable para llevarlo a cabo en procesos industriales, por ejemplo en el caso de películas delgadas de CdS para las celdas fotovoltaicas ($\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$) [1].

La formación de depósito por CBD, es llevada a cabo gracias a las transformaciones químicas de los precursores por el intercambio de una entidad definida durante la reacción. Por lo tanto esto se refiere al electrón, donde es llevada a cabo una reacción oxidación-reducción o muy conocida como proceso redox, o depósito no electrolítico, si es un ligante (la valencia del elemento no cambia), por lo tanto el método CBD se encarga de intercambiar el ligante (depósito en fase líquida). En el caso de una reacción que es llevada a cabo donde se disocian los precursores y elementos químicos son intercambiados. El CBD permite la producción de una capa sólida en un solo

tiempo de inmersión, sin variaciones de estados de oxidación de los metales [37].

2.3. Método de síntesis de depósito por capas atómicas

2.3.1. Principio de ALD

El ALD es un método de depósito químico en fase de vapor a un flujo alterno, diferente al CVD por la que los reactivos son suministrados a un mismo tiempo dentro de la cámara de reacción. El ALD se basa en una introducción alternativa y no simultánea de precursores que reaccionaran sobre la superficie del sustrato. Después de que haya sido enviado cada precursor a la cámara, una purga de gas inerte se utiliza para eliminar los residuos del precursor que quedaron en la cámara de reacción. El ozono, un gas neutro, es uno de los más utilizados como gas de purga. También es empleado como gas vector, con la finalidad de asegurar el transporte de las moléculas de los precursores en la cámara de reacción, en particular, cuando la presión de trabajo en la cámara de reacción es superior a la presión de vapor del precursor en fase gaseosa [1].

El ALD es una técnica que permite el crecimiento de mono capas atómicas por mono capas atómicas. En teoría, cada ciclo de reacción forma una mono capa del material a depositar. En la Fig. 2.1 se representa de una manera simplificada un ciclo de reacción de depósito por ALD de un óxido metálico imaginario para la formación de una mono capa. En el caso de crecimiento de la mono capa en este compuesto, se explica de la siguiente manera en cuatro etapas[1]:

1. El precursor metálico en estado gaseoso es introducido a la cámara de reacción donde se llevan a cabo reacciones de quimiosorción.
2. Las moléculas del precursor que no reaccionaron en la superficie del sustrato son eliminadas por medio de un gas inerte.

3. Un oxidante (O_2 , H_2O , O_3) es enviado de manera que elimine los ligantes y oxide el metal depositado sobre la superficie.
4. El gas inerte es nuevamente enviado dentro de la cámara de reacción con el objetivo de eliminar los excesos de oxidante y de la misma forma los productos de la reacción.

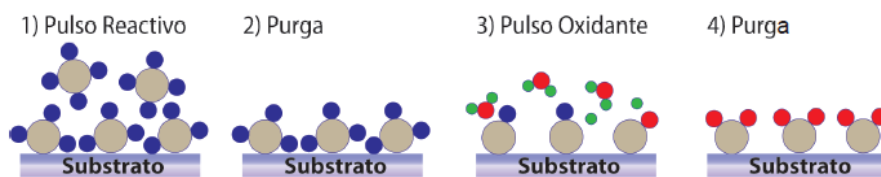


Fig. 2.1. Esquema del proceso de ALD en 4 tiempos básicos. [38].

El método de síntesis de depósito por capas atómicas conocido por sus siglas en inglés como atomic layer deposition ALD, o muy conocida antes del año 2000 como capas epitaxiales atómicas (atomic layer epitaxy ALE), fue desarrollado como un método de depósitos muy finos, libre de defectos, y una alta pureza en las capas o películas [39]. Esto se ha convertido en un proceso clave en la industria microelectrónica, donde la miniaturización requiere un preciso control atómico del espesor de la capa, y la conformación del depósito [40]. Diferente al proceso de depósito por vapor químico CVD, donde los precursores reaccionan en una fase de gas simultánea, ALD es un proceso cíclico y auto limitado, basado en una secuencia de reacciones de superficie binaria [41]. ALD puede ser utilizado para recubrir una gran variedad de distintos materiales de sustratos, con una típica capa amorfa debido a su baja temperatura de proceso [42]. Diferentes condiciones de trabajo pueden ser depositadas consecutivamente ya que cada precursor es introducido de una manera separada, cada precursor cuenta con su propia ventana de depósito. Por lo tanto, este proceso es escalable, capaz de llevar a cabo depósitos en múltiples sustratos [43].

En la Fig. 2.2 se muestra un esquema general de un proceso ideal ALD. El proceso comienza con un sustrato conocido acerca de su grupo de superficie, en este caso los grupos hidroxilos (OH). El siguiente es, un precursor órgano metálico ML_x (la M

representa el ión metálico y la L representa el ligante orgánico) es pulsado a la cámara de reacción, donde es químicamente absorbido y reacciona con las especies producidas en la superficie por los productos que son extraídos durante el ciclo de purgado del gas inerte. El segundo precursor, en el caso del agua, después es expuesto en el sustrato, y así reacciona con el precursor órgano metálico en la superficie, y nuevamente, los productos de la reacción química son extraídos por una bomba en el ciclo de purgado. Idealmente después de un ciclo finalizado, una mono capa del material deseado, en el caso de M_xO_y , habrá sido depositado y las especies en la superficie serán las mismas como lo fueron desde un inicio, lo que es el caso de las especies de hidroxilos (OH). Este método de ALD, se pueden repetir los ciclos hasta que se alcance el espesor deseado. La cantidad de cada precursor, es generalmente controlada utilizando electro válvulas automatizadas, que nos permiten fijar una cantidad de precursor, esto dependiendo del vapor de presión dentro de la cámara. Esto se logra variando el tiempo de cada pulso y la cantidad de cada precursor es efectivamente controlado [44].

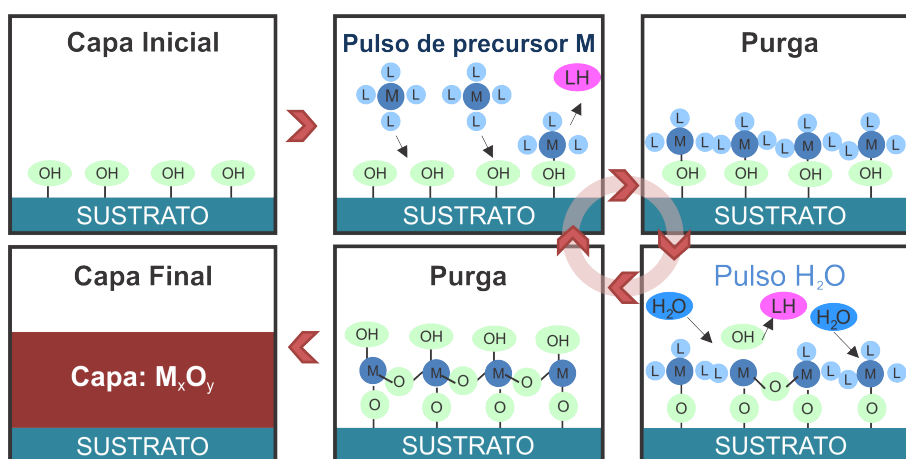


Fig. 2.2. Esquema genérico de un proceso de depósito por capas atómicas ALD [44].

2.3.2. Ventajas de la técnica ALD

Una de las principales ventajas del proceso de ALD es la simplicidad y la precisión del control del espesor esto mediante el número de ciclos de reacciones, ya que el

flujo del precursor es usualmente desigual a algunas de las superficies que pueden reaccionar antes que otros. Sin embargo, esto no afecta el espesor, desde que los precursores adsorbidos pueden desorber desde la superficie cuando la reacción se ha completado, y así continua reaccionando en las áreas de la superficie que no han reaccionado. Esto también permite depositar capas muy delgadas. Por lo tanto, las reacciones en ALD no dependen de la homogeneidad del flujo del precursor, dado que hay una suficiente cantidad de precursor pulsado a la cámara de reacción [45]. Sin embargo una de las principales desventajas de ALD en ciertas aplicaciones es el factor sobre su velocidad, se considera como una técnica muy lenta, para películas con espesores para cientos de nanómetros o más, que necesiten ser depositados. Usualmente ALD no produce una mono capa, o película en un solo ciclo de depósito, pero solo una fracción de lo que conformaría la capa [46].

Capítulo 3

Motivación, hipótesis y objetivos

3.1. Motivación

En este trabajo de investigación se tiene un enfoque específico sobre procesos o métodos de síntesis de películas delgadas para aplicaciones en las celdas de combustible de óxido sólido con usos particularmente en electrolitos sólidos, interconectores, electrodos y capas para protección anódica o catódica, cabe destacar que el método de síntesis de depósito por baño químico, es muy prometedor gracias a su simplicidad y bajo costo, sin embargo hasta el momento los resultados obtenidos no han sido satisfactorios para utilizar el CeO_2 a gran escala, por lo tanto se aprovechó esta área de oportunidad para buscar las condiciones óptimas de síntesis y así lograr aplicar este método a niveles industriales, como información adicional, se realizó una comparación con el método de depósito de capas atómicas (ALD), la cual hasta el momento es de gran aplicación, no obstante su factibilidad es cuestionable por sus altos costos de fabricación, donde de igual manera se trabajó en la reducción de tiempos de depósito para economizar y hacer factible el proceso.

3.2. Hipótesis

Es posible obtener dióxido de cerio mediante los métodos: depósito por baño químico (CBD) y depósito por capas atómicas (ALD), con características similares para uso en las celdas de combustible de óxido sólido en electrolito, electrodos e interconectores.

3.3. Objetivos generales y particulares

3.3.1. Objetivo general

Contribuir a la ciencia y tecnología de las celdas de combustible de óxido sólido, comparando el potencial de la aplicación del dióxido de cerio, sintetizadas por medio de depósito por baño químico (CBD) y depósito por capas atómicas (ALD).

3.3.2. Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar películas delgadas de óxido de cerio por dos métodos distintos, depósito por baño químico CBD y depósito por capas atómicas ALD.
- Comparar la calidad de los depósitos obtenidos por ambos métodos de síntesis como lo es CBD y ALD.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

En este trabajo de investigación la parte experimental se llevó a cabo como se muestra a continuación en el diagrama de operación 4.1, paso por paso para la obtención de las propiedades del CeO_2 .

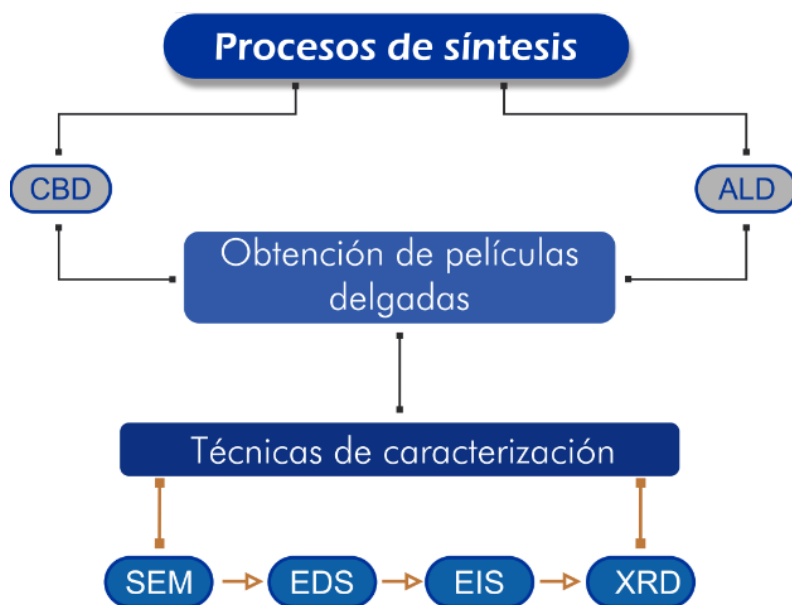


Fig. 4.1. Metodología para procesos de síntesis y técnicas de caracterización empleadas para análisis de las propiedades del CeO_2 .

4.1. Obtención de películas delgadas de CeO_2 por CBD

Se llevó a cabo mediante una solución acuosa de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99.9 %), con una concentración de 0.01 mol.L^{-1} y de dimetil amino borano (DMAB) ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, Merck) con una concentración de 0.01 mol.L^{-1} , el pH de la solución se obtuvo alrededor de 4.3 y la temperatura de depósito fue de 60°C , en placas de acero inoxidable 304 que fueron utilizadas como sustrato, el desarrollo de síntesis se optimizó con base a trabajo que realizó Bianca Medina Lott en la Escuela Nacional Superior de Química de París, Francia [1].

El sustrato de silicio así como el de acero inoxidable 304, fueron posicionados como se muestra en la Fig. 4.2, que fue elaborado de pyrex, a continuación se mencionaran algunos parámetros en los cuales se llevó a cabo el depósito.

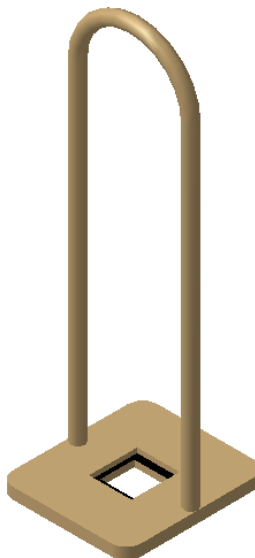


Fig. 4.2. Porta-sustrato para depósitos de CeO_2 por CBD.

El proceso de CBD es realizado con una solución acuosa, con la ayuda de un agi-

tador magnético, ya que nos permite mantener homogénea la mezcla, a revoluciones constantes para evitar la rápida precipitación, el baño químico se coloca en baño maría, a una temperatura controlada con la ayuda de un termómetro convencional, como se muestra en la Fig. 4.3.

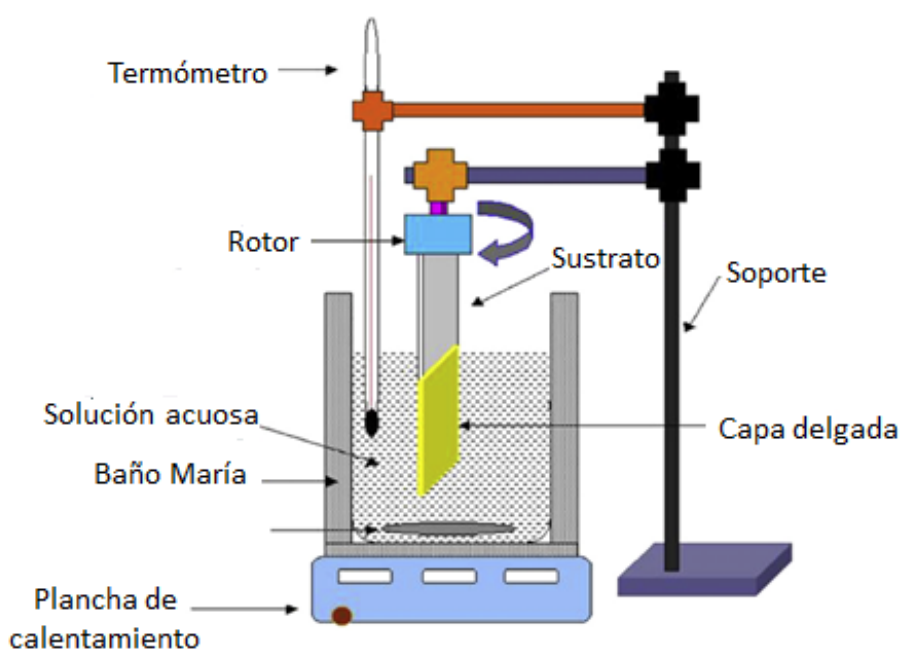


Fig. 4.3. Esquema de montaje experimental para los depósitos de CBD.

4.2. Obtención de películas delgadas de CeO_2 por ALD

Mediante la técnica de depósito de capas atómicas conocido comúnmente como Atomic Layer Deposition por sus siglas en inglés (ALD), a continuación se mencionaran los parámetros y precursores que fueron utilizados para llevar a cabo parte de esta experimentación.

Las películas delgadas de CeO_2 fueron llevadas a cabo en un reactor de flujo vertical Picosun Sunale R200 propiedad de la Escuela Nacional Superior de Química de París (ENSCP) como se muestra en la Fig. 4.4, utilizando el $\text{Ce}(\text{thd})_4$ (STREM CHEMICALS) como precursor de ceria. El ozono fue utilizado como recurso oxidante a un 70 % que es producido por un generador USA con una alta pureza de oxígeno. Alta pureza de N_2 fue utilizado como gas de purga. La temperatura de la cámara de reacción se estableció a 300°C y el precursor estuvo calentado hasta los 180°C . La secuencia de pulsos es $\text{Ce}(\text{thd})_4/\text{N}_2/\text{O}_3/\text{N}_2$ con 3/5/4/5 [31].



Fig. 4.4. Reactor de flujo vertical Picosun Sunale R200 propiedad del ENSCP [31].

En la Fig. 4.5, se muestra la representación esquemática de la distribución interna del reactor de flujo vertical, propiedad de la Escuela Nacional Superior de Química de París, con cargo por parte del laboratorio LECIME [38].

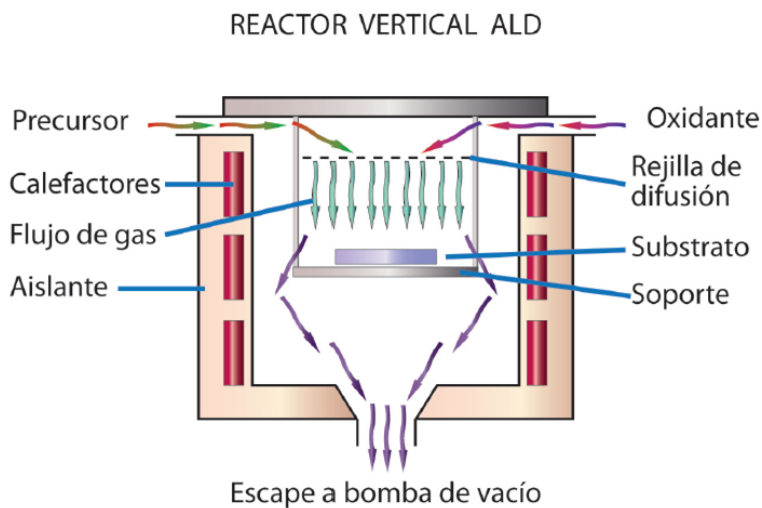


Fig. 4.5. Esquema de un reactor vertical ALD [38].

4.3. Microscopia electrónica de barrido

4.3.1. Condiciones de operación del equipo

Para este estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM HITACHI SU-70 (Scanning Electron Microscopy) que se puede apreciar en la 4.6. Este equipo utiliza un filamento de tungsteno. Con aumentos entre 1 a 300,000 X, con una resolución teórica de 5 nm. Las condiciones empleadas para los análisis fueron: corriente de 200 pA, un voltaje de aceleración de 30kV.



Fig. 4.6. Microscopio electrónico de barrido donde fueron llevados a cabo los análisis para las capas finas de óxido de cerio CeO_2 , propiedad de la Universidad Pierre et Marie Curie de París.

4.4. Microscopía confocal

4.4.1. Condiciones de operación del equipo

Para este estudio se utilizó un microscopio confocal LSM 700 que se muestra en la Fig. 4.7, con un láser de 405 nm propiedad del CHIA.



Fig. 4.7. Microscopio confocal LSM 700, donde fueron llevados a cabo los análisis para las capas finas de óxido de cerio CeO_2 por medio del método de síntesis de CBD.

4.5. Difracción de rayos X

4.5.1. Condiciones de operación del difractómetro

Para poder estudiar la estructura cristalina por la técnica de difracción es necesario utilizar radiación con una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales alrededor de 1\AA , es por eso que se emplean los rayos X, neutrones o electrones. En esta tesis se utilizó difracción de rayos X en materiales policristalinos para determinar sus propiedades estructurales.

Para las mediciones de las muestras, se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance Eco, como se muestra en la Fig. 4.8, con radiación $CuK = 1.54056\text{ \AA}$. bajo condiciones normales de operación, es decir 30kV y 40mA . Para identificaciones sistemáticas, las muestras, en forma sólida, se midieron en intervalos de 2θ de 10 a 90° con pasos de $0,05^\circ$ y tiempos por paso de 0.9 s . las muestras fueron preparadas en sustratos de aceros inoxidables 316 y 304.

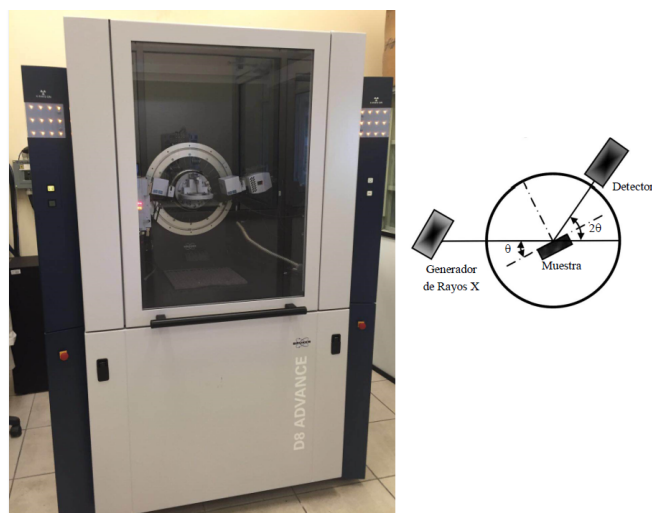


Fig. 4.8. Difractometro Bruker D8 Advance propiedad de la FIME-UANL, b) Geometría de un difractometro Bragg-Brentano.

4.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica

4.6.1. Condiciones de operación del equipo

Las muestras analizadas por espectroscopia de impedancia, fueron conformadas en placas de acero inoxidable 316, de 1cm^2 , no requirió tratamiento térmico, se pulieron las caras con la finalidad de obtener una superficie homogénea, y así colocar la punta de platino del potenciostato para verificar el contacto y evitar a su vez corto circuitos.

Para realizar estos estudios se utilizó un analizador de impedancia *Solartron Analytical*, se colocó dentro de un horno *Plateau M2E*, en el cual se realizaron los cambios de temperatura como se observa en la Fig. 4.9, las condiciones de operación del potenciostato fueron controladas por el programa *ModuLab*, fueron llevadas a cabo bajo una atmósfera de aire, con un flujo de 50ml/min , con una señal de amplitud de 200mV AC (ΔV) sin polarización con DC, en un rango de frecuencia de 1Hz a 1MHz , con 11 puntos por década que se muestran en el diagrama, en un rango de temperatura de 250 a 475°C , para evitar cortos circuitos, o de la misma forma dañar la capa, se utilizó punta de platino, constituida por un alambre de platino de 0.5 mm

de diámetro, que cumplió con la función de electrodo de trabajo, una malla de oro se utilizó por la parte que no se depositó óxido de cerio, con tiempos de estabilización de 1 con incremento de temperatura de 100°C .



Fig. 4.9. Solartron Analytical ModuLab, propiedad de la ENSCP de París.

Capítulo 5

Resultados y discusión

5.1. Análisis de difracción de rayos X

Estos estudios fueron realizados para los depósitos de CeO_2 sobre acero inoxidable 304 por la técnica de CBD, como se mencionó anteriormente, en la Fig. 5.1 se llevaron a cabo distintos tiempos de inmersión por CBD, donde a excepción del patrón de difracción del acero inoxidable, donde se muestran los planos preferenciales del óxido de cerio, con una estructura fluorita cúbica, cuyo patrón coincide con los valores reportados en la tarjeta de la base de datos ICCD 01-075-0390 que corresponde al óxido de cerio (CeO_2), donde el ancho del pico de los rayos X difractados son a causa del tamaño de grano del cristal [47].

5.2. Microscopia electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de películas de óxido de cerio CeO_2 por la técnica de depósito por baño químico, conocido por sus siglas en inglés como CBD (Chemical Bath Deposition), la micrografía de la Fig. 5.2 muestra grietas en la superficie del recubrimiento con promedio de 70 a 80 nm, el patrón de agrietamiento que presentaron es conocido como "*mud – cracking*" este agrietamiento fue causado en el proceso de secado, debido al descontrol de la velocidad de enfriamiento, otro factor considerable también es el incremento de tiempo de inmersión lo cual es proporcional a obtener espesores mayores, sin embargo se ve

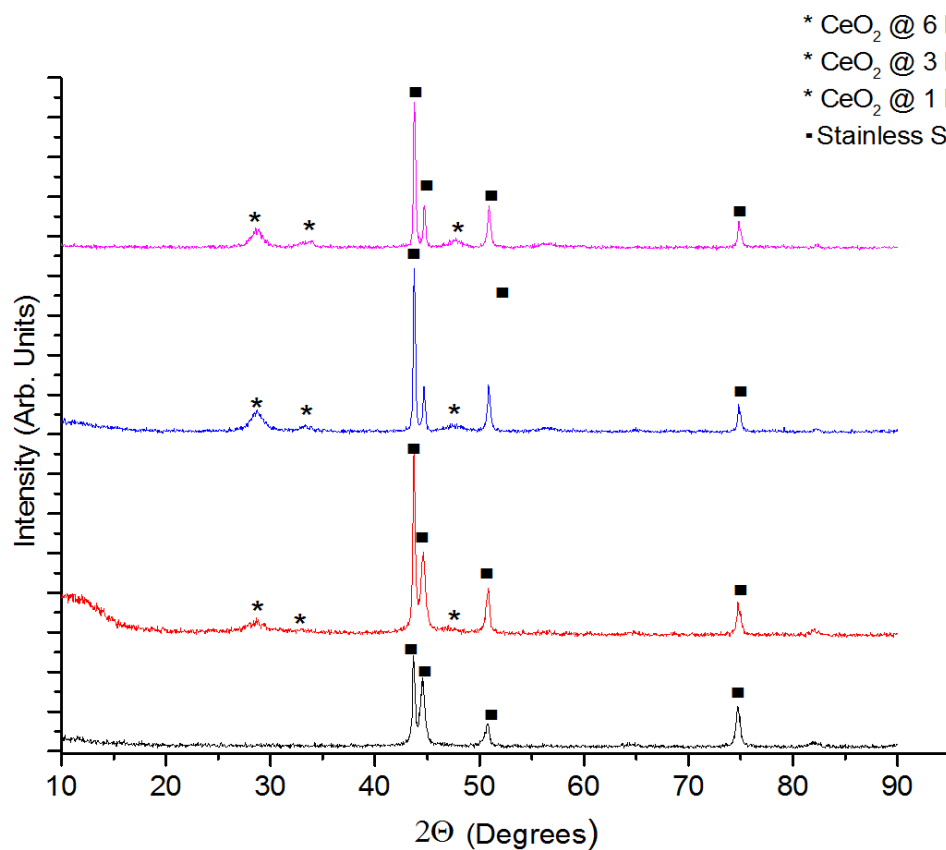


Fig. 5.1. Difractograma de rayos X de los depósitos de óxido de cerio CeO_2 , (a) acero inoxidable sin recubrimiento, (b) depósito durante 1 hora, (c) 3 horas, y (d) 6 horas.

afectado en el desprendimiento de la película depositada sobre el sustrato de acero inoxidable [48].

En la Fig. 5.3 se muestran depósitos realizados con distintos tiempos de inmersión, los cuales fueron a 1, 3 y 6 horas, donde se tiene un comparativo a nivel morfológico, donde el patrón conocido como "*mud – cracking*" está presente antes de que se llevara a cabo el tratamiento térmico [48].

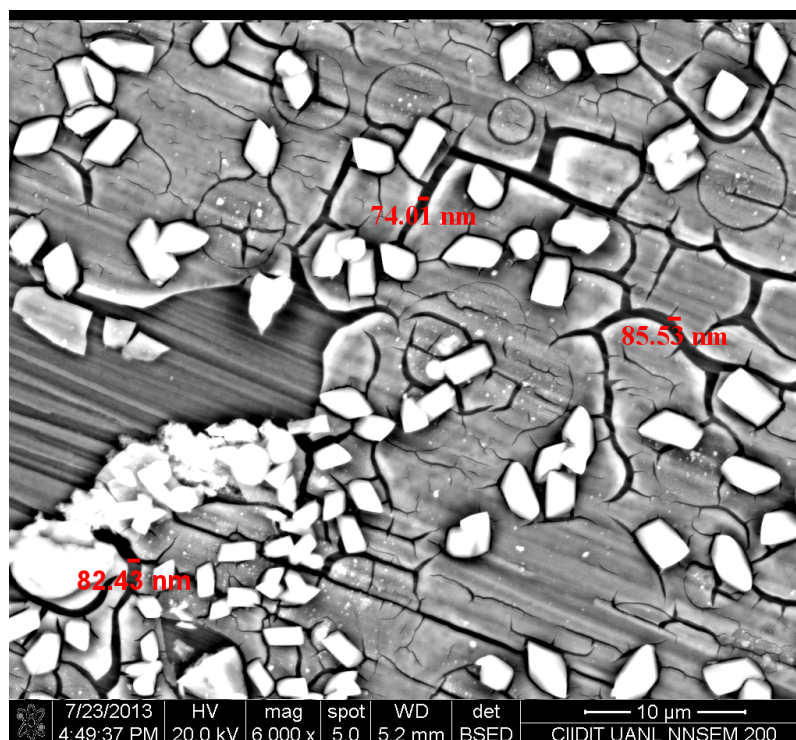


Fig. 5.2. Micrografía del depósito de óxido de cerio CeO_2 mediante la técnica CBD durante un tiempo de inmersión de 6 horas.

5.2.1. Análisis de la composición por elementos por espectroscopia de dispersión de energía

La espectroscopia de dispersión de energía se llevó a cabo mediante el microscopio electrónico de barrido, utilizando un equipo FEI FE NovaNano SEM 200, con un voltaje de aceleración de 30kV, con un detector de electrones retro-dispersados, para poder determinar la composición elemental, y verificar que se encuentre libre de impurezas, ya se mencionó anteriormente la metodología para realizar la síntesis por CBD, esta técnica se utilizó con el objetivo de asegurar la estequiometría de los compuestos. En la Fig. 5.4 se muestra la gráfica de EDS obtenida, donde se puede observar en el espectro la presencia de óxido de cerio, que fue verificado mediante rayos X la fase de nuestro recubrimiento.

A continuación se presentan en las siguientes figuras, la composición de elementos

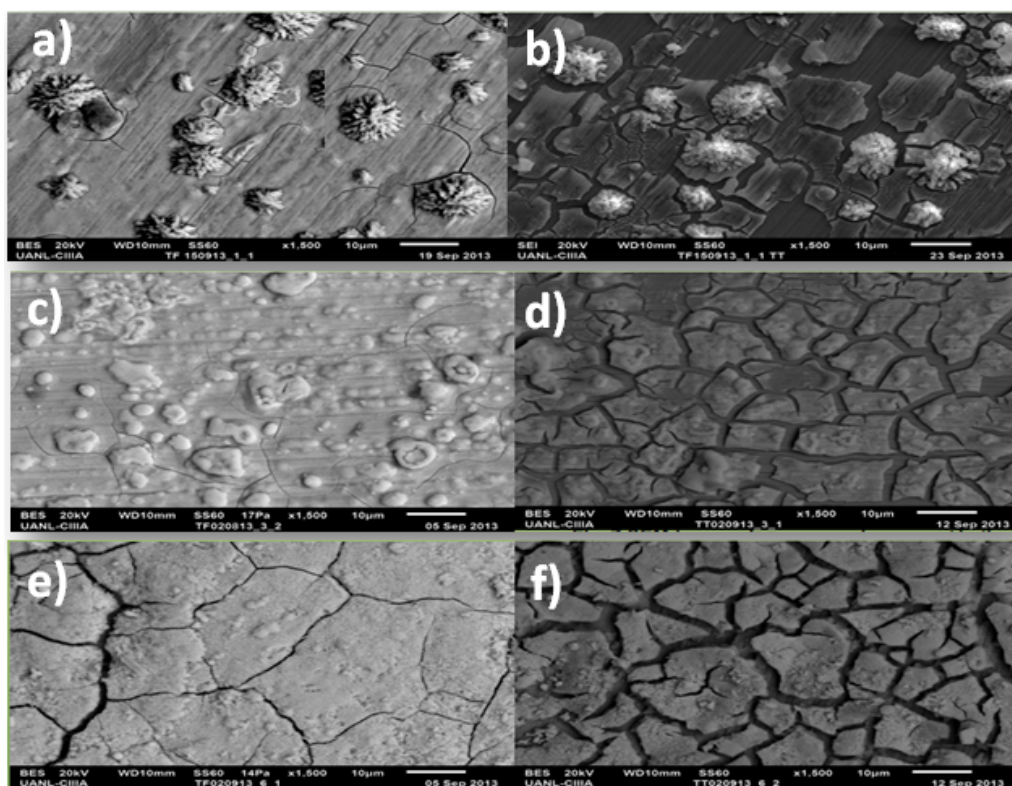
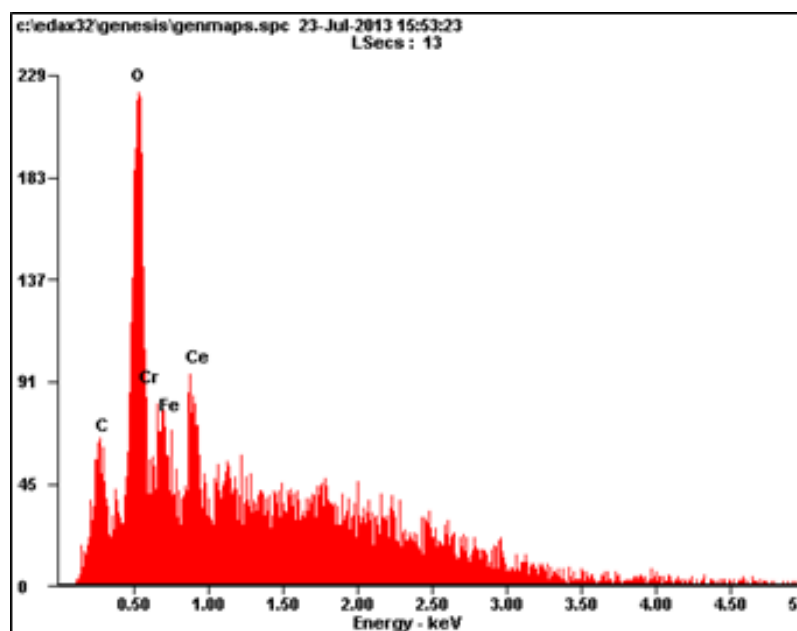
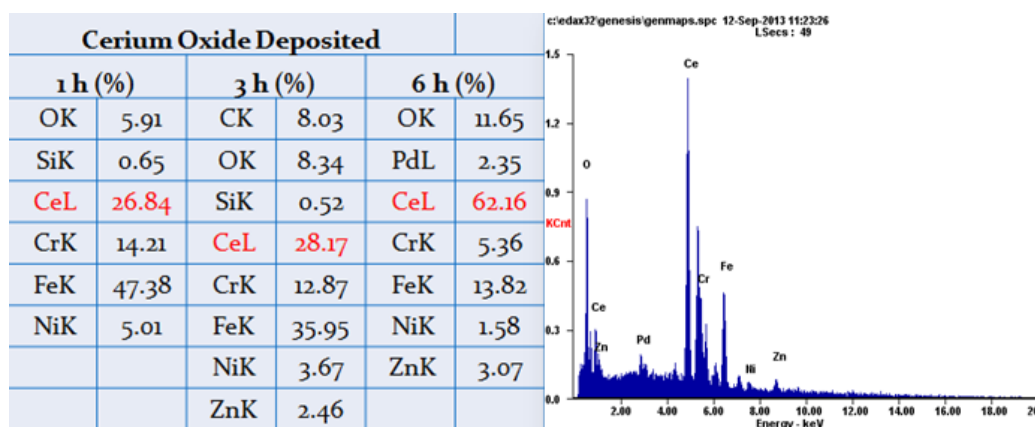


Fig. 5.3. Imágenes obtenidas por SEM presentando un patrón de agrietamiento "mud – cracking", (a), (b): depósito con tiempo de inmersión de 1 hora con tratamiento térmico durante 4 horas, (c), (d): tiempo de inmersión 3 horas, y (e), (f): tiempo inmersión 6 horas.

pertenecientes a los resultados que se pueden apreciar en la Fig. 5.3, donde en los resultados semi-cuantitativos, se observa que a razón del incremento del tiempo de inmersión, se obtiene un mayor porcentaje de depósito, sin embargo como se mencionó anteriormente persiste el desprendimiento de la capa sobre el sustrato de acero inoxidable 304 [47, 48].

5.3. Análisis por microscopio confocal

Ciertos aspectos de la calidad, conformación y homogeneidad de las películas de CeO_2 , donde en la Fig. 5.6 imagen obtenida mediante el confocal, lo cual nos

Fig. 5.4. Espectroscopia de energía de dispersión del CeO_2 por la técnica de CBD.Fig. 5.5. Espectroscopia de energía de dispersión de películas delgadas de CeO_2 por medio de CBD, con tiempos de inmersión 1,3 y 6 horas, resultados de la Fig. 5.3.

permite, observar la alta variación en lo que esta relacionando, a la rugosidad del recubrimiento.

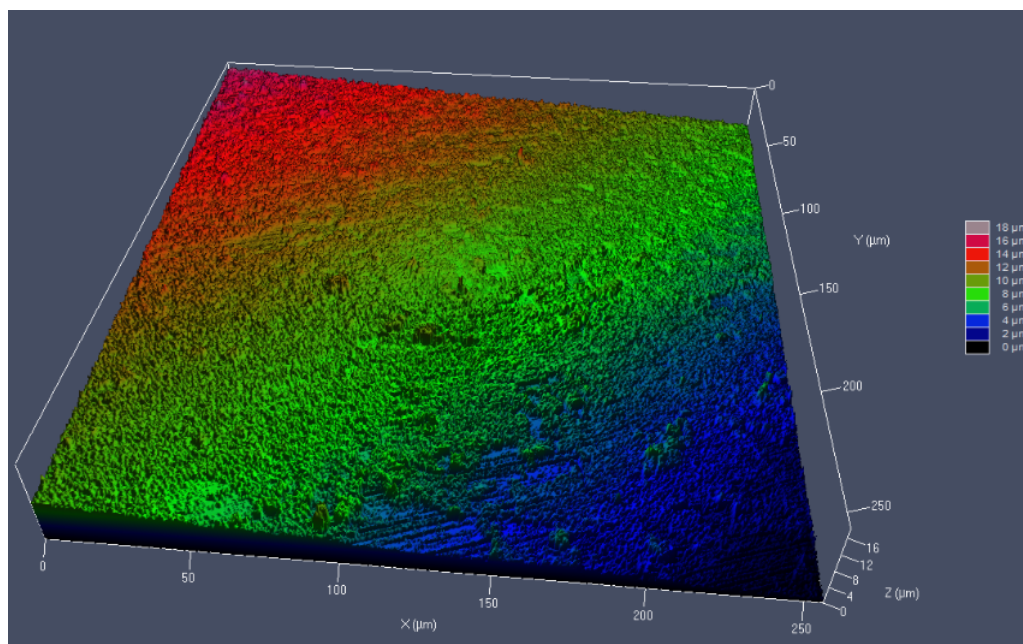


Fig. 5.6. Imagen obtenida mediante el confocal de un recubrimiento de óxido de cerio CeO_2 por medio de CBD.

5.4. Análisis de difracción de rayos X

La siguiente figura 5.7 muestra el difractograma de rayos X obtenido por un depósito alrededor de los 100 nm sobre acero inoxidable (AISI-316L) donde los picos correspondientes pertenecen al sustrato y a las capas finas de CeO_2 .

Se muestra cada espectro de rayos X, y se describen los resultados obtenidos, la estructura esperada, y la estructura que se obtuvo, y el comparativo entre los distintos métodos de síntesis que fueron utilizados, que fueron mencionados anteriormente, lo que es CBD y ALD, en la Fig. 5.7 se observan los patrones de difracción de rayos X que se le realizaron al recubrimiento de óxido de cerio donde se explicara la fase obtenida.

Como se mencionó anteriormente en la fig. 5.7 muestra el difractograma de rayos X que se obtuvo de un depósito de óxido de cerio alrededor de los 100 nm, sobre acero

inoxidable 317, los picos correspondientes al sustrato utilizado, están identificados como stainless steel, y el patrón de difracción obtenido por el método de depósito por capas atómicas, corresponde a los valores reportados en la tarjeta de la base de datos ICCD 00-034-0394 que corresponde al óxido de cerio (CeO_2).

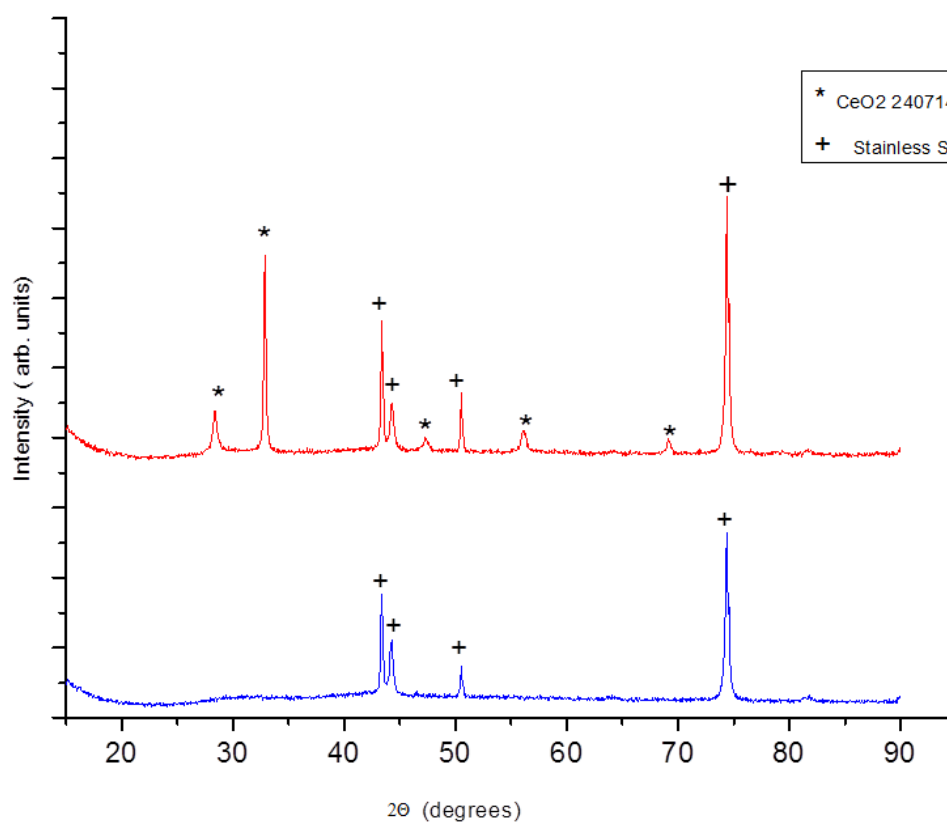


Fig. 5.7. Difractograma de rayos X de CeO_2 por medio de ALD.

5.5. Microscopia electrónica de barrido

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por medio de la técnica de depósito por capas atómicas (ALD), que se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (*SEM HITACHI-SU-70*) con un voltaje de aceleración de 10KV, las siguientes capas finas fueron llevadas a cabo a una temperatura en la cámara del reactor de 300 °C, con un tiempo de depósito de 26 horas, en las que se puede observar la morfología de los recubrimientos que se muestran en la Fig.5.8, se obtuvieron con una alta calidad micro-estructural, alta conformidad respecto a la densidad de la superficie, recubrimiento homogéneo, bien adheridas a la superficie y un aspecto muy importante, no se requiere que sean tratadas térmicamente para lograr cristalizar el material, no presentaron agrietamiento, que esto es una gran ventaja en comparación con el método de síntesis CBD, que se ve afectado por el agrietamiento y esto nos ocasiona cortos circuitos, los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica se discutirán más adelante, de igual manera se puede observar en la Fig.5.9 el espesor del recubrimiento de óxido de cerio CeO_2 libre de grietas, capas de alta calidad que las hacen factibles para efectos de la aplicación [49].

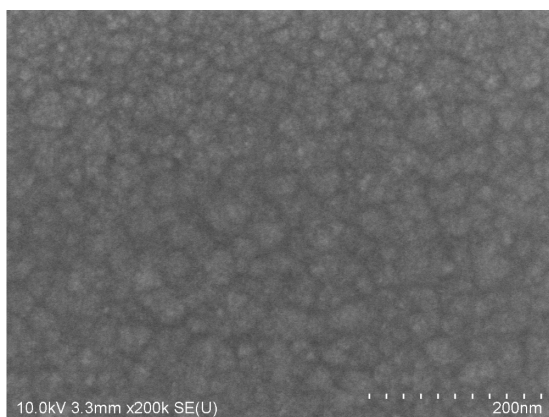


Fig. 5.8. Capa fina de óxido de cerio CeO_2 con un tiempo de exposición de 26 horas con 10,000 ciclos.

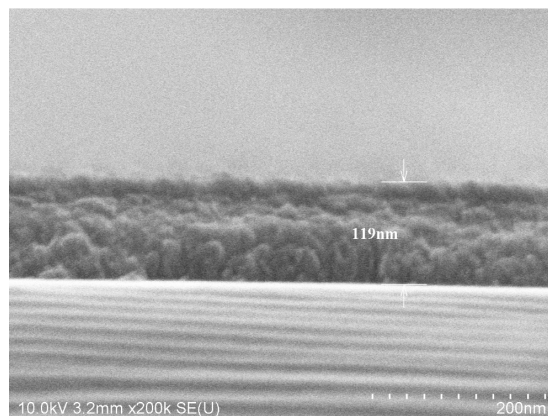


Fig. 5.9. Imagen de SEM donde se muestra espesor de 119 nm presentando alta conformabilidad.

Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido, por medio de la técnica ALD, como se mencionó anteriormente por sus siglas en inglés (Atomic Layer Deposition), lo cual en la Fig. 5.10, se puede observar claramente, que presentan

una alta calidad micro-estructural, depósitos con alta densidad, completamente cubiertos, uniformes, adheridos a la superficie, y con propiedades cristalinas que no requieren post-tratamientos térmicos [49].

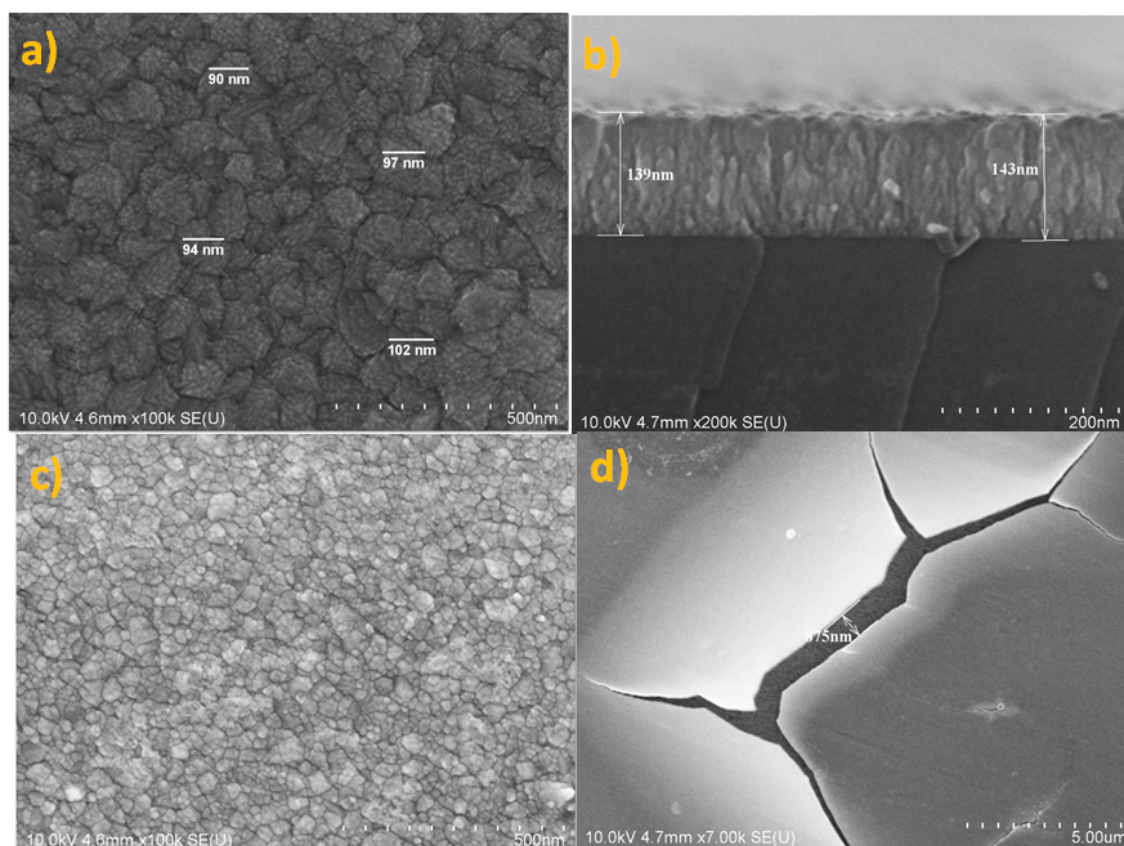


Fig. 5.10. Micrografías de capa delgada obtenida por ALD, con un tiempo de depósito de 16 horas con 40 minutos, durante 5000 ciclos, a) antes de analizar en espectroscopia de impedancia electroquímica, b) espesor de 139 nm, c) muestra el cambio morfológico por la exposición a alta frecuencia en la espectroscopia de impedancia electroquímica y d) agrietamiento obtenido al finalizar mediciones de impedancia.

En la Fig. 5.10 se muestran los resultados antes y después de realizarse las mediciones de espectroscopia de impedancia, en la imagen a) se llevó a cabo la medición mediante *ImageJ* para verificar el promedio de tamaño de grano de 96 nm, que como se discutió en el párrafo anterior, la técnica de ALD nos ofrece grandes ventajas para

estos recubrimientos con fines de uso para aplicación de protección catódica, en la imagen *b*) se muestra el espesor en sección transversal donde se obtuvo un espesor en promedio de 141 nm, en la imagen *c*) se muestra el análisis morfológico después de la espectroscopia de impedancia electroquímica, donde se ve afectado debido a que se expone a temperaturas mayores que la fabricación de las capas finas, aunado a que el material es perturbado a distintas frecuencias, sufre un cambio micro-estructural, y finalmente en la imagen *d*) se muestra el análisis puntual donde se colocó la punta de platino para llevar a cabo las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica, sufriendo un agrietamiento por el desgaste a que se somete en temperaturas elevadas y atmósferas de reducción y oxidación [49].

Los resultados satisfactorios que se obtuvieron con las capas delgadas de óxido de cerio (CeO_2) a una temperatura en la cámara del reactor de 300°C como se mencionó anteriormente, esto es debido a que algunos complejos β -dicetonatos basados para procesos de ALD, el crecimiento de la capa se mantiene constante a pesar de que la velocidad de depósito incrementa notablemente por los valores nominales de la ventana de proceso de ALD. Esto está más relacionado probablemente a la descomposición parcial de los ligantes, o al cambio al modo de adsorción permitiendo una alta saturación en la superficie (moléculas/nm²) y por lo tanto se obtiene una alta velocidad de depósito [49].

5.5.1. Análisis de la composición por elementos por espectroscopia de dispersión de energía

A continuación se muestra en la Tabla. 5.1, la composición de elementos de las capas finas de óxido de cerio CeO_2 por la técnica de ALD, lo cual se puede apreciar que no existe variación considerable en los porcentajes atómicos, gracias al control de flujo que se utilizó para llevar a cabo las reacciones dentro de la cámara del reactor ALD.

La espectroscopia de dispersión de energía, se realizó por medio de un microscopio electrónico de barrido, *SEM (HITACHI SU-70)* donde se evaluó el recubrimiento de óxido de cerio CeO_2 de 139 nm, para poder determinar la composición de elementos,

Tabla 5.1. Análisis de EDS mostrando la composición elemental del óxido de cerio CeO_2 con 5000 ciclos en ALD valores mostrados en % atómico.

No. de Espectro	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	Ce
1.	41.5	1.1	0.8	6.4	27.0	4.7	0.5	17.8
2.	42.2	1.2	0.8	5.2	27.7	4.7	0.6	17.7
3.	41.2	1.2	0.8	6.8	27.0	4.7	0.5	17.8
4.	72.1	1.1	0.6	0.0	1.5	0.2	0.0	21.7
Mean.	49.3	1.1	0.7	4.6	20.8	3.5	0.4	18.7
Std. Dev.	15.2	0.1	0.8	6.4	27.0	4.7	0.5	17.8
Max.	72.1	1.2	0.8	6.8	27.7	4.7	0.6	21.7
min.	41.5	1.1	0.6	0.0	1.5	0.2	0.0	17.7

y de la misma forma, asegurarnos de que no se generaran impurezas en el proceso de depósito, en la Fig. 5.11, podemos apreciar el análisis semicuantitativo de la presencia del compuesto binario que es el óxido de cerio, los datos en porcentajes atómicos fueron mostrados en el párrafo anterior en la tabla. 5.1 [13].

5.6. Medición de espectroscopia de impedancia electroquímica

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica, se realizaron en un intervalo de 150 a 450°C, en un rango de frecuencia de 1MHz a 1Hz, con una señal de amplitud de 200 mV, sin polarización, en la Fig. 5.12 se muestra el diagrama de impedancia de Nyquist que se obtuvo para las capas finas de óxido de

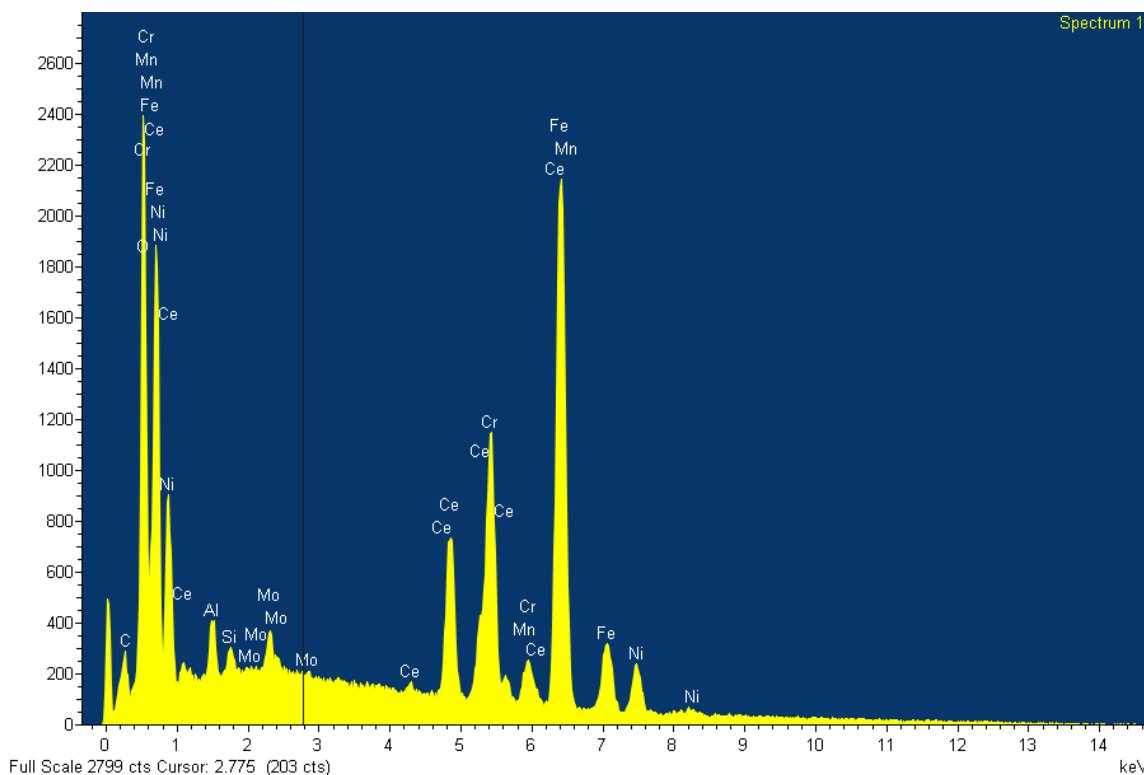


Fig. 5.11. Espectro de dispersión de energía EDS de capas finas de CeO_2 obtenidas por ALD.

cerio (CeO_2), donde podemos apreciar los semicírculos que se obtuvieron a distintas temperaturas, se observa que a razón del incremento de temperatura disminuye los valores de resistencia, para un compuesto binario que es la capa fina de óxido de cerio CeO_2 , para este material no fue necesario realizar variaciones de amplitud gracias a la estabilidad térmica que presento el material.

En la Fig. 5.13, se muestra la gráfica de Arrhenius corresponde al depósito de óxido de cerio CeO_2 llevado a cabo por la técnica ALD, con un espesor de 139 nm, donde se aprecia un comportamiento estable estando expuesto a cambios de temperatura, obteniendo una energía de activación de 0.46 eV, para el caso de las películas delgadas, se presentan dificultades para dar una estimación del área de contacto de la punta de platino [49], por lo tanto solo se muestra la relación entre la temperatura

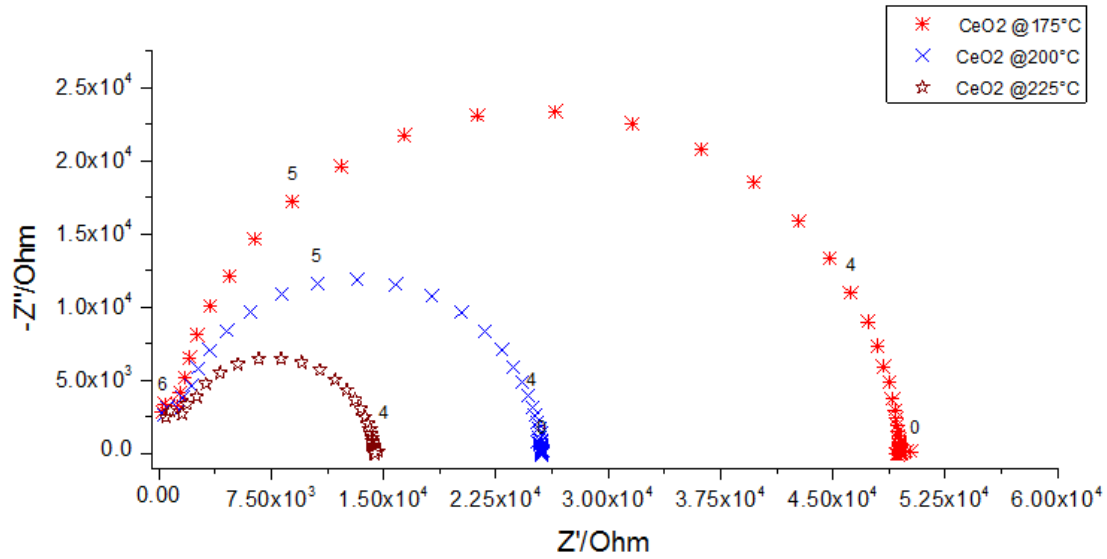


Fig. 5.12. Diagrama de Nyquist de película delgada de óxido de cerio CeO_2 con 10,000 ciclos por medio de ALD.

y la resistencia, debido a que la conductividad tiene que ser calculada de acuerdo al método de Gourba [50], que menciona que la superficie de la punta de Pt, siempre es estimada, por lo tanto la conductividad en cierto grado tiene que ser parcialmente deducida, por lo tanto si quisiéramos obtener un valor preciso de la superficie, se requiere llevar a cabo un modelo lo cual nos permita obtener este valor de una manera exacta, que para este trabajo de investigación no fue requerido [49].

Las mediciones se llevaron a cabo en incrementos y disminución de temperatura, donde claramente en la gráfica de Arrhenius se aprecia que el material logra comportarse totalmente estable en la disminución de la temperatura.

En la Fig. 5.14, se muestra el diagrama de Nyquist en incrementos de temperatura, donde los valores de resistencia son mayores debido al tiempo de estabilización del material, y de la misma forma, En la Fig. 5.15 se muestra una gráfica de Arrhenius, donde se llevó a cabo mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica durante 48 horas, en incremento y disminución de temperatura, donde podemos co-

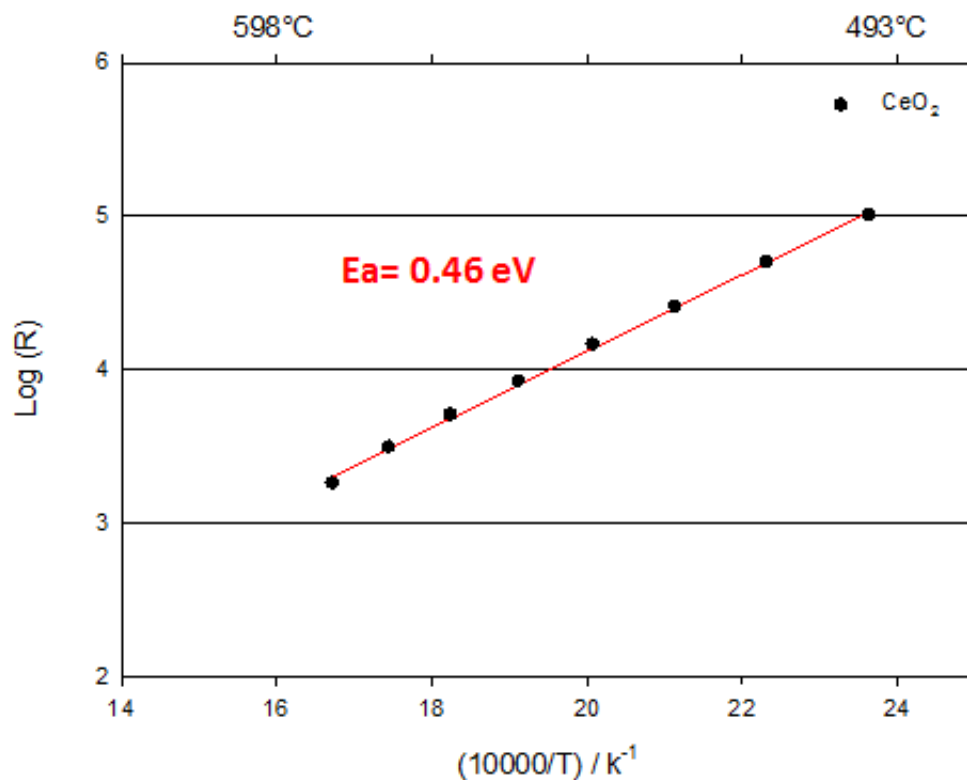


Fig. 5.13. Gráfica de Arrhenius de película delgada de óxido de cerio CeO_2 con 10,000 ciclos por medio de ALD.

rrroborar la facilidad cuando el material fue estabilizado en aspectos de temperatura.

Una de las principales causas debido a las diferencias de resistencia óhmica, como se muestra en la Fig. 5.15 es debido al tiempo que fue requerido para activar térmicamente el material semiconductor, y de la misma forma esto aunado a la temperatura de fabricación por el proceso de ALD. Sin embargo la microestructura que se obtiene mediante ALD, tiene una gran influencia en las mediciones de la impedancia. Por lo tanto, la estructura de estas capas finas se constituye por columnas estrechas, separadas por fronteras de columnas, entonces, la conductividad puede ser vista como dos caminos paralelos, por las columnas, y las fronteras de microestructura. Este

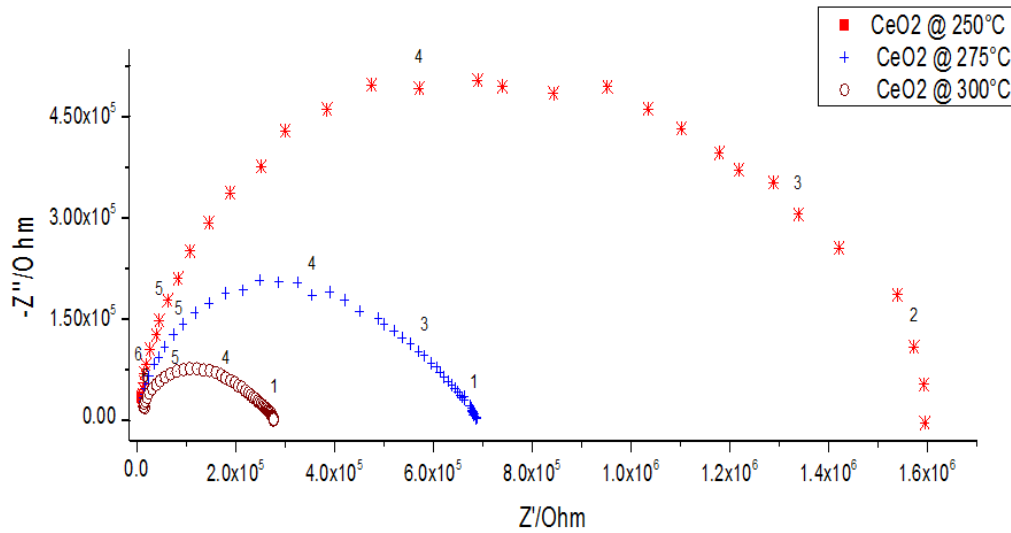


Fig. 5.14. Diagrama de Nyquist de capas finas de óxido de cerio CeO_2 con 10,000 ciclos por medio de ALD.

tipo de fenómeno requiere mediciones muy precisas que quedaron fuera del alcance de esta investigación [49].

En la Fig. 5.15, podemos observar un comportamiento con la resistencia que es inversamente proporcional al aumento de la temperatura, donde para el incremento de temperatura, donde podemos apreciar un incremento de la energía de activación, esto es debido a que se llevaron a cabo mediciones por encima de la temperatura de fabricación por ALD, por lo tanto la diferencia en cambios de energía fue debido a la frecuencia de relajación, y como lo mencionamos anteriormente, para abordar propiedades de conductividad, se requiere llevar a cabo mediciones más precisas que en el marco de este trabajo no será requerido [49].

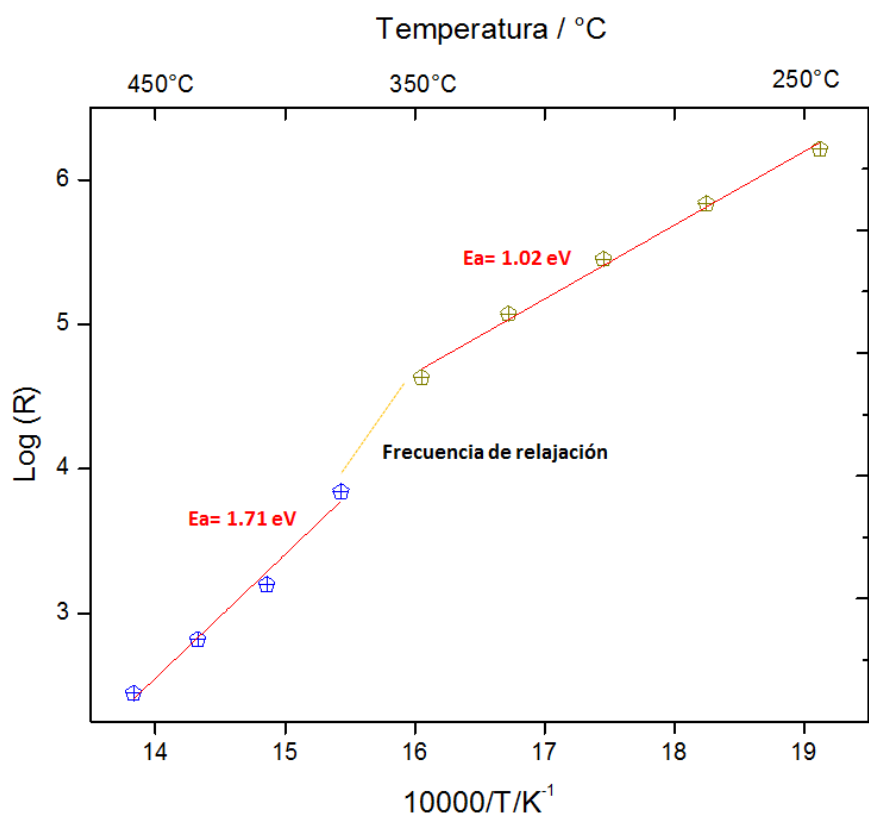


Fig. 5.15. Gráfica de Arrhenius para mediciones por EIS, de capas finas de CeO_2 por medio de ALD.

Capítulo 6

Conclusiones

- Se logró obtener las capas finas de óxido de cerio (CeO_2) por el método de depósito por baño químico (CBD), con distintos tiempos de inmersión, sin embargo, presentaron agrietamiento, antes y después de ser tratadas térmicamente, este patrón es conocido como *mud-cracking*.
- Es posible obtener capas finas de óxido de cerio por el método de depósito por capas atómicas (ALD), con una alta conformabilidad microestructural, homogeneidad, control del espesor y calidad.
- Las condiciones de trabajo que fueron alternadas para el método de depósito por baño químico, no lograron evitar el patrón de agrietamiento que se presentó en la superficie del depósito.
- No presento cambios microestructurales con las variaciones de tiempo en el método de depósito por capas atómicas.
- Se encontró una amplia diferencia con la calidad de superficie entre ambas técnicas, lo cual hasta el momento sigue presentando una mayor factibilidad el uso de ALD para esta aplicación con CeO_2 .

Bibliografía

- [1] B. M. Lott, *Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*. PhD thesis, ENSCP, 2012.
- [2] V. S. Manufacturing, *Manufacturing and characterization of single cell intermediate-temperature solid oxide fuel cells for APU in transportation application* Visweshwar Sivasankaran. PhD thesis, 2015.
- [3] “G.Ch. Kostogloudis, Ch. Ftikos,” *Solid State Ionics*, pp. 126, 143, 1999.
- [4] “Yoshio Matsuzaki, Yoshitaka babu, Teruhiro Skurai,” *Solid State Ionics*, pp. 172,81, 2004.
- [5] “T.L. Wen, D. Wang, H.Y. Tu, M. Chen, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie, W. Huang,” *Solid State Ionic*, pp. 152–153, 2002.
- [6] W. Grove, “Phil. Mag. (III),” p. 417, 1842.
- [7] W. Nernst, “Z. Electrochemical,” p. 41, 1899.
- [8] Z. P. E. Baur, “Z. Electrochemical,” p. 727, 1937.
- [9] M. Halinen, *Improving the performance of solid oxide fuel cell systems*. PhD thesis, 2015.
- [10] R. L. S. Tao, P.I. Cowin, C.T.G. Petit and J. Irvine, “Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells,” *Advance Energy Materials*, vol. 332, p. 314, 2011.
- [11] S. E. R. Knibbe, A. Hauch, J. Hjelm and M. Mogensen, “Durability of Solid Oxide Fuel Cells-Review,” *Green*, vol. 1, pp. 141–169, 2011.

-
- [12] A. L. W. Vielstich and H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications," vol. 4, 2003.
- [13] I. E. C. Cisneros, *Síntesis y Caracterización de LaSrFeO como Electrodo para Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperaturas Intermedias*. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [14] A. L. W. Vielstich and H. Hasteiger, "Handbook of Fuel Cell: Fundamentals, Technology and Applications: Part 2, Chichester: John Wiley and Sons," vol. 4, 2003.
- [15] A. L. W. Vielstich and H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cell: Fundamentals, Technology and Applications," vol. 1, 2003.
- [16] J. s. D. Shekhawat and D. Berry, "Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing," *Elsevier*, 2011.
- [17] K. K. S.C. Sinhal, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications," *Elsevier*, 2003.
- [18] M. D. E. S.C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC VIII)," *The Electrochemical Society*, 2003.
- [19] S. S. K. Kendall, N.Q. Minh, "High Temperature Solide Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Application," *Elsevier*, p. p.197., 2003.
- [20] D. M. L. Coll, Domingo Perez, "Investigación Química II . Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)," pp. 5–14, 2006.
- [21] A. Choudhury, H. Chandra, and A. Arora, "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 430–442, Apr. 2013.
- [22] Y. Larring and M.-l. Fontaine, "Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures," 2013.

- [23] Y. Gong, R. L. Patel, X. Liang, D. Palacio, X. Song, J. B. Goodenough, and K. Huang, "Atomic Layer Deposition Functionalized Composite SOFC Cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$: Enhanced Long-Term Stability," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 21, pp. 4224–4231, 2013.
- [24] J. Toivonen, *Application of Cerium Oxide Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition*. Master thesis, 2014.
- [25] J. Hierso, O. Sel, A. Ringuede, C. Laberty-Robert, L. Bianchi, D. Grosso, and C. Sanchez, "Design, synthesis, structural and textural characterization, and electrical properties of mesoporous thin films made of rare earth oxide binaries," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 2184–2192, 2009.
- [26] J. Patakangas, Y. Ma, Y. Jing, and P. Lund, "Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC)," *Journal of Power Sources*, vol. 263, pp. 315–331, Oct. 2014.
- [27] D. Setsoafia, P. Hing, S. Jung, A. Azad, and C. Lim, "Sol-gel synthesis and characterization of Zn^{2+} and Mg^{2+} doped $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ electrolytes for solid oxide fuel cells," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 163–170, Oct. 2015.
- [28] M. Lubini, E. Chinarro, B. Moreno, C. D. Sousa, A. K. Alves, and C. P. Bergmann, "Obtained by Electrospinning," vol. 3, pp. 4–9, 2016.
- [29] C.-C. Yu, J. D. Baek, C.-H. Su, L. Fan, J. Wei, Y.-C. Liao, and P.-C. Su, "Inkjet-printed Porous Silver Thin Film as a Cathode for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell," *ACS Applied Materials & Interfaces*, p. acsami.6b01943, 2016.
- [30] K. Sato, K. Horiguchi, T. Nishikawa, S. Yagishita, K. Kuruma, T. Murakami, and H. Abe, "Hydrothermal Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanocrystals with Controlled Yttria Content," *Inorganic Chemistry*, vol. 54, no. 16, pp. 7976–7984, 2015.
- [31] A. Marizy, P. Roussel, A. Ringuedé, and M. Cassir, "Atomic layer deposition of epitaxial CeO_2 thin layers for faster surface hydrogen oxidation and faster bulk ceria reduction/reoxidation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 19, pp. 10498–10503, 2015.

-
- [32] M. Cassir, A. Ringuedé, and L. Niinistö, "Input of atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 41, p. 8987, 2010.
- [33] M. C. B. Medina-Lott, M. Tassé, C. Brahim, A. Ringuedé, L. Niinistö, "Challenges of Thin Layers for SOFC Devices: From Low-Cost Chemical Bath Deposition (CBD) to Atomic Layer Deposition (ALD)," *The Electrochemical Society*, vol. 35, no. 1, pp. 601–608, 2011.
- [34] J. W. Kim, D. Y. Jang, M. Kim, H. J. Choi, and J. H. Shim, "Nano-granulization of gadolinia-doped ceria electrolyte surface by aerosol-assisted chemical vapor deposition for low-temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 301, pp. 72–77, 2016.
- [35] J. Melorose, R. Perroy, and S. Careas, "Electrodeposition method for SOFC interconnector coating," *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015*, vol. 1, no. 1, pp. 2217–2223, 2015.
- [36] R. N. Basu and J. Mukhopadhyay, "Spray pyrolysis assisted synthesis of doped barium ferrite and lanthanum," *The Electrochemical Society*, 2013.
- [37] L.C. Nagle, J.F. Rohan, "Electrochemical Solid State Lett.," 2005.
- [38] A. M. Ceballos, *Modificación de Cátodo y Soporte Electrolítico, para Celda de Combustible, Como Medio Para Mejorar su Desempeño y Eficiencia de Generación de Energía Limpia*. Master thesis, Universidad Autónoma del Estado de México, 2013.
- [39] S. T., "Atomic Layer Epitaxy," *Thin Solid Films*, pp. 89–89, 1192.
- [40] Gordon R.G., "Review of Recent Progress in Atomic Layer Deposition (ALD) of Materials for Micro- and Nano-Electronics," *American Chemical Society*, p. 227, 2004.
- [41] S. R. Cleveland, E.R. Banerjee, P. Perez, "Profile Evolution for Conformal Atomic Layer Deposition Over Nanotopography," *Acs nano*, pp. 4637–4644, 2010.

-
- [42] M. P. Miikkulainen, V. Leskela, M. Ritala, M. PuMiikkulainen, V. Leskela, M. Ritala, “Cristallinity of Organic Films Grown by Atomic Layer Deposition: Overview and General Trends,” *Journal of Applied Physics*, p. 113, 2013.
- [43] P. Poodt, P. Cameron, D.C. Dickey, E. George, “Spatial Atomic Layer Deposition: A Route Towards Further Industrialization of Atomic Layer Deposition,” *Journal of Vacuum Science and Technology*, p. 30, 2012.
- [44] Xinyi CHEN, *ALD Processes and Applications to Nanostructured Electrochemical Energy Storage Devices*. PhD thesis, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, 2013.
- [45] S. George, “Atomic Layer Deposition: An Overview,” *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 111–131, 2010.
- [46] J. Päiväsaari, J. Niinistö, P. Myllymäki, C. Dezelah Iv, C. H. Winter, M. Putkonen, M. Nieminen, and L. Niinistö, “TAP 106 - Atomic Layer Deposition of Rare Earth Oxides,” *Physics*, vol. 106, pp. 15–32, 2007.
- [47] Y. Kobayashi and Y. Fujiwara, “Chemical deposition of cerium oxide thin films on nickel substrate from aqueous solution,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408-412, pp. 1157–1160, 2006.
- [48] X. Wang, Z. Chen, and A. Atkinson, “Crack formation in ceramic films used in solid oxide fuel cells,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 2539–2547, Nov. 2013.
- [49] E. Ballée, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, and L. Niinistö, “Synthesis of a Thin-Layered Ionic Conductor, $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, by Atomic Layer Deposition in View of Solid Oxide Fuel Cell Applications,” *Chem. Mater*, vol. 21, pp. 4614–4619, 2009.
- [50] E. Gourba, . PhD thesis, ENSCP, university of Paris 6, France, 2004.

Índice de figuras

1.	Gráfica de consumo de energía en distintas regiones del mundo [3]. . .	XVI
2.	Comparación de eficiencias de las celdas de combustible con plantas generadoras [4].	XVII
1.1.	Diferentes tipos de celdas de combustible con su correspondiente temperatura de operación y sus reacciones [5].	2
1.2.	Principio de operación de una celda de combustible de óxido sólido [10–12].	4
1.3.	Celda de combustible de óxido sólido [13].	4
1.4.	Perdidas en la celda de combustible durante la carga eléctrica [14–17].	6
1.5.	Configuración de la celda de combustible de óxido sólido [19].	7
1.6.	Representación de Arrhenius de la conductividad para los electrolitos más importantes [20].	10
1.7.	Representación de las zonas activas de un cátodo cuando este es: a) puramente electrónico o b) conductor mixto (iónico y electrónico) [13].	11
1.8.	Esquema de la segunda generación de una CCOS (soporte de ánodo en la celda) y la tercera generación (soporte de aleación en la celda) [22].	13
1.9.	Estructura cristalina del CeO_2 . Las esferas rojas representan los iones O^{2-} y las esferas azules los iones de Ce^{4+} [24].	15
2.1.	Esquema del proceso de ALD en 4 tiempos básicos. [38].	22
2.2.	Esquema genérico de un proceso de depósito por capas atómicas ALD [44].	23

4.1. Metodología para procesos de síntesis y técnicas de caracterización empleadas para análisis de las propiedades del CeO_2	27
4.2. Porta-sustrato para depósitos de CeO_2 por CBD.	28
4.3. Esquema de montaje experimental para los depósitos de CBD.	29
4.4. Reactor de flujo vertical Picosun Sunale R200 propiedad del ENSCP [31].	30
4.5. Esquema de un reactor vertical ALD [38].	31
4.6. Microscopio electrónico de barrido donde fueron llevados a cabo los análisis para las capas finas de óxido de cerio CeO_2 , propiedad de la Universidad Pierre et Marie Curie de París.	32
4.7. Microscopio confocal LSM 700, donde fueron llevados a cabo los análisis para las capas finas de óxido de cerio CeO_2 por medio del método de síntesis de CBD.	33
4.8. Difractómetro Bruker D8 Advance propiedad de la FIME-UANL, b) Geometría de un difractómetro Bragg-Brentano.	34
4.9. Solartron Analytical ModuLab, propiedad de la ENSCP de París. . .	35
5.1. Difractograma de rayos X de los depósitos de óxido de cerio CeO_2 , (a) acero inoxidable sin recubrimiento, (b) depósito durante 1 hora, (c) 3 horas, y (d) 6 horas.	37
5.2. Micrografía del depósito de óxido de cerio CeO_2 mediante la técnica CBD durante un tiempo de inmersión de 6 horas.	38
5.3. Imágenes obtenidas por SEM presentando un patrón de agrietamiento "mud - cracking", (a), (b): depósito con tiempo de inmersión de 1 hora con tratamiento térmico durante 4 horas, (c), (d): tiempo de inmersión 3 horas, y (e), (f): tiempo inmersión 6 horas.	39
5.4. Espectroscopia de energía de dispersión del CeO_2 por la técnica de CBD.	40
5.5. Espectroscopia de energía de dispersión de películas delgadas de CeO_2 por medio de CBD, con tiempos de inmersión 1,3 y 6 horas, resultados de la Fig. 5.3.	40
5.6. Imagen obtenida mediante el confocal de un recubrimiento de óxido de cerio CeO_2 por medio de CBD.	41

5.7. Difractograma de rayos X de CeO_2 por medio de ALD.	42
5.8. Capa fina de óxido de cerio CeO_2 con un tiempo de exposición de 26 horas con 10,000 ciclos.	43
5.9. Imagen de SEM donde se muestra espesor de 119 nm presentando alta conformabilidad.	43
5.10. Micrografías de capa delgada obtenida por ALD, con un tiempo de depósito de 16 horas con 40 minutos, durante 5000 ciclos, a) antes de analizar en espectroscopia de impedancia electroquímica, b) espesor de 139 nm, c) muestra el cambio morfológico por la exposición a alta frecuencia en la espectroscopia de impedancia electroquímica y d) agrietamiento obtenido al finalizar mediciones de impedancia.	44
5.11. Espectro de dispersión de energía EDS de capas finas de CeO_2 obtenidas por ALD.	47
5.12. Diagrama de Nyquist de película delgada de óxido de cerio CeO_2 con 10,000 ciclos por medio de ALD.	48
5.13. Gráfica de Arrhenius de película delgada de óxido de cerio CeO_2 con 10,000 ciclos por medio de ALD.	49
5.14. Diagrama de Nyquist de capas finas de óxido de cerio CeO_2 con 10,000 ciclos por medio de ALD.	50
5.15. Gráfica de Arrhenius para mediciones por EIS, de capas finas de CeO_2 por medio de ALD.	51

Índice de tablas

1.1. Características de la configuración de la celda [19].	8
1.2. Ventajas de la tecnología del soporte metálico en las CCOS	13
5.1. Análisis de EDS mostrando la composición elemental del óxido de cerio CeO_2 con 5000 ciclos en ALD valores mostrados en % atómico. .	46